{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE NUMÉRIQUE

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1965 . Oct..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF.Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

169520-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-UNIÈME

OCTOBRE 1965

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 OCTOBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **René Wurmser** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à l'une des places nouvellement créées dans la division des Académiciens libres.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Louis Gallien**, *Travaux du IVe Symposium International d'endocrinologie comparée*, Paris, 20-26 juillet 1964, publiés par lui-même.

Il s'exprime en ces termes :

L'Ouvrage consacré aux travaux du Symposium vient d'être publié aux Archives d'Anatomie microscopique et de Morphologie expérimentale.

Le Symposium fut organisé par un Comité français dont MM. Courrier et Roche avaient accepté la Présidence d'honneur et dont faisaient partie MM. Fontaine et Wolff, Membres de l'Académie. La présidence et l'organisation étaient assurées par moi-même.

194 invités appartenant à 21 Nations ont participé au Symposium. Parmi les délégations étrangères, il convient de souligner celles des États-Unis avec ses 46 participants, de l'U. R. S. S., de l'Inde, du Japon et de trois États Africains francophones (Maroc, Sénégal, Côte-d'Ivoire). Le groupe français comptait 76 représentants.

34 Rapports ont été exposés et quatre Tables rondes groupant chacune une quinzaine de spécialistes furent tenues.

Selon la tradition un certain nombre de Thèmes correspondant aux domaines les plus activement prospectés avaient été choisis, de telle sorte que l'ensemble des groupes zoologiques fût étudié dans une vue comparative.

Rapports :

1° Aspects comparatifs de la biosynthèse et du métabolisme des hormones stéroïdes.

2° Aspects endocriniens de la reproduction des Mammifères.

3° Corrélations neuro-endocriniennes chez les Invertébrés et les Vertébrés.

4° Endocrinologie de la sexualité et de la reproduction chez les Invertébrés.

5° Contrôles endocriniens dans le métabolisme de l'eau et des électrolytes (Invertébrés et Vertébrés).

6° Lumière et physiologie endocrinienne (Insectes, Crustacés, Oiseaux).

7° Les Hormones dans l'induction sexuelle embryonnaire.

Tables rondes :

— Nature et fonction du saccus vasculosus des poissons.
— Cytologie du lobe antérieur de l'hypophyse.
— Manifestations hormonales liées aux mécanismes génétiques.
— Inhibition des effets hormonaux.

– par Sir **Lawrence Bragg**, *Crystal Structures of minerals*, par G. F. Claringbull, W. H. Taylor et lui-même.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Propagation des vibrations transversales sinusoïdales de moyenne longueur d'onde le long d'une barre prismatique quasi élastiquement déformable;* et *Étude des vibrations d'un coque sphérique viscoélastique sous l'action de diverses pressions intérieures variables en fonction du temps*, par Henry Favre.

2° *Les matériaux semi-conducteurs*, par Michel Rodot et Pierre Aigrain.

3° *Trophic Reactions of the Adenohypophysis to Adrenalectomy, Castration and Thyriodectomy in Male Rats*, par V. Schreiber et Vlasta Kmentova.

4° Chittaranjan National Cancer Research Centre : *Indian Photobiology Group.*

5° The Sasaki Institute, Sasaki Foundation : *Opera Omnia*, par Takaoki Sasaki.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique *sur* Jacques Bourcart, *membre de la Section de Géographie et Navigation,* par M. **André Gougenheim.**

L'Académie des Sciences vient d'être douloureusement éprouvée par une mort qui affecte particulièrement la géologie française. Notre confrère **Jacques Bourcart** s'est éteint le 24 juin dernier, en son domicile parisien.

Né le 5 juillet 1891 à Guebwiller, en Alsace annexée, il dut la première orientation de son activité scientifique à de longues courses dans les Vosges, qui lui donnèrent le goût des sciences naturelles, et à des vacances sur les côtes de la Manche, à Villers-sur-Mer et à Roscoff, où il acquit la passion de la mer et de tout ce qu'elle dissimule sous sa surface mouvante. A l'âge de vingt ans, licencié en sciences naturelles, il fut remarqué par le célèbre professeur Louis Joubin, qui devait entrer un peu plus tard à l'Académie des Sciences, et qui le prit avec lui dans son laboratoire de l'Institut océanographique, afin de l'initier à la biologie marine.

Mais il va bientôt abandonner les sciences de la mer. Appelé sous les drapeaux en 1913, il demanda, comme beaucoup d'Alsaciens à cette époque, à servir au Maroc et il fut affecté à un régiment de spahis qui poursuivait la pacification du territoire. Son ardent désir de connaître lui fit mettre à profit les déplacements de la colonne à laquelle il appartenait pour accomplir l'exploration méthodique des confins algériens et sahariens du pays, dont il n'oubliait pas qu'un de ses maîtres à la Sorbonne, Louis Gentil, était un spécialiste averti. Jacques Bourcart eut d'ailleurs l'occasion de revoir au Maroc ce savant géographe, dont il devait un jour devenir le gendre et, beaucoup plus tard, un successeur dans la Section de Géographie et Navigation de l'Académie des Sciences.

La Grande Guerre ayant éclaté, Jacques Bourcart partit avec son régiment, d'abord pour le front français, puis, en 1917, pour celui de l'Armée d'Orient, mais cette fois en qualité de médecin aide-major, grâce à quelques études de médecine qu'il avait faites tout en préparant la licence. La fin des hostilités le trouva en Albanie où il resta jusqu'en 1920, dans le cadre d'une administration militaire française maintenue quelque temps après la guerre. Ses fonctions lui laissèrent le loisir d'explorer le pays, comme il avait fait au Maroc, et c'est ainsi qu'il recueillit les matériaux essentiels de la thèse de doctorat ès sciences qu'il soutint en 1922 et qui était essentiellement consacrée à la géographie et à la géologie de l'Albanie, mais où l'on trouvait aussi des considérations sur la botanique et la linguistique de la région. Il s'était d'ailleurs intéressé, dans un ouvrage antérieur, à la population albanaise.

En 1922, ce jeune docteur ès sciences avait déjà à son actif, malgré sept années consécutives passées aux Armées, une trentaine d'articles scientifiques qui laissaient transparaître ses qualités intellectuelles et morales. Ouvert à un éventail très étendu de connaissances, observateur hors de pair, il était aussi un travailleur inlassable qui ne se laissait arrêter par aucune difficulté. On pouvait dès lors pressentir l'importance de l'œuvre qu'il accomplirait lorsqu'il suivrait le cours normal d'une carrière universitaire, entouré de collaborateurs et de disciples et disposant de laboratoires et de moyens d'action.

Chef de travaux de géologie dynamique à la Sorbonne en 1925, maître de conférences en 1933, professeur sans chaire en 1937, il consacra tout

son temps libre à poursuivre ses recherches géologiques au Maroc, remplaçant à l'Institut scientifique chérifien Louis Gentil, décédé prématurément, et apportant une contribution importante à la stratigraphie de ce pays. C'est d'ailleurs l'étude du Quaternaire du littoral atlantique du Maroc qui lui donna en 1926 la première idée de sa théorie de la « flexure continentale », caractérisée par une ligne sous-marine idéale, de part et d'autre de laquelle se trouvent une zone de soulèvement, du côté continental, et une zone d'abaissement, vers l'océan. Mais c'est surtout à partir de 1937, lorsqu'il fut amené à étudier l'archipel canarien, que Jacques Bourcart, qui n'avait pas oublié ses débuts à l'Institut océanographique, commença à orienter ses recherches vers la géologie littorale ou sous-marine, avec un accent particulier sur la morphologie et la sédimentation profondes.

La seconde guerre mondiale ne tarde pas à le détourner de cette nouvelle activité; les services scientifiques de l'Armée l'envoient au Liban et en Syrie, en raison de sa connaissance de la langue arabe, et il y reste jusqu'à la fin de 1940. Rentré en France, il reprend ses fonctions à la Sorbonne, mais son patriotisme vigilant ne le laisse pas indifférent au sort de la France occupée; dès 1942, il opère dans un réseau de renseignements de la Résistance et effectue en particulier la reconnaissance géologique des plages propices à des débarquements alliés; puis, à partir de juillet 1944, il participe volontairement aux campagnes de France et d'Allemagne dans les rangs de nos deux divisions blindées et de la troisième armée américaine. Comme pendant la Grande Guerre, sa brillante conduite est de nouveau sanctionnée par des décorations militaires auxquelles s'ajoutent, cette fois, des distinctions civiques.

C'est ensuite, avec la paix, le retour à l'Université. Nommé en 1948 directeur d'études à l'École des hautes études, en 1950 professeur à la Sorbonne à titre personnel, il obtient enfin en 1955 le couronnement de sa carrière universitaire par sa nomination de professeur titulaire de géographie physique et de géologie dynamique, succédant au professeur Lutaud dans ce poste qu'il occupera jusqu'à ce qu'il atteigne en 1961 la limite d'âge des professeurs.

Mais, parallèlement, dès 1945, Jacques Bourcart reprenait le chemin de la mer. Il était le premier en France à avoir reconnu l'importance scientifique et l'avenir des études de géologie sous-marine et, particulièrement, de celles des sédiments profonds. Ce nouveau domaine d'investigation ne s'était en vérité ouvert que récemment, avec le développement que purent prendre la topographie du sol sous-marin et la cartographie marine, grâce aux progrès techniques survenus peu à peu dans les appareils de sondage et dans les méthodes de localisation précise des navires de recherches. Il était encore assez négligé dans beaucoup de pays étrangers, sauf notamment aux États-Unis d'Amérique, où le grand spécialiste de la géologie sous-marine était Francis Shepard, avec qui notre éminent confrère entretenait d'étroites et amicales relations.

Jusqu'à sa retraite, les travaux de terrain de Jacques Bourcart eurent surtout pour théâtre le littoral français de la Méditerranée; il y étudia en géologue les nombreux canyons sous-marins qui avaient été découverts et cartographiés peu d'années avant la guerre par l'ingénieur hydrographe Marti sur le talus continental du golfe du Lion et devant toute la côte provençale, mais dont l'existence avait été longtemps tenue secrète, pour des raisons militaires. Dans toutes ses recherches, qu'il étendit plus tard à la Corse et au golfe de Gênes, Jacques Bourcart paya constamment de sa personne, dirigeant lui-même sur de petits navires toutes les opérations de sondage, de dragage et de carottage, participant avec un enthousiasme juvénile, malgré son âge, à des plongées de toute sorte, notamment en bathyscaphe et en « soucoupe plongeante ». En associant à ses résultats les levés hydrographiques effectués par les nations riveraines, il dressa des cartes morphologiques de toute la Méditerranée occidentale, qui mettent bien en lumière les pentes du sol sous-marin et leurs variations, ainsi que l'éventualité de diverses lignes de fracture.

Les premiers travaux de Jacques Bourcart en Méditerranée furent accomplis avec le patronage du Comité d'Océanographie et d'Étude des Côtes (C.O.E.C.) qui avait été constitué en 1945 par le Ministre de la Marine, désireux d'apporter l'aide de son Département aux recherches océanographiques, et dont Jacques Bourcart fut membre dès l'origine. L'intérêt trouvé aux résultats qu'il présenta à ce Comité lui fit en outre attribuer, dès que fut créée cette distinction à l'intention des savants qui apportaient à la Marine le concours bénévole de leur science et de leur expérience, le titre de Conseiller scientifique de la Marine qu'il était particulièrement fier de porter.

Quand Jacques Bourcart prit sa retraite en 1961, son œuvre personnelle était considérable, elle comptait près de 400 publications, dont plusieurs traités et ouvrages didactiques ou de vulgarisation. Il avait en outre largement développé les laboratoires affectés à sa chaire et il l'avait dotée aussi d'un laboratoire annexe à Villefranche-sur-Mer, pour servir de base avancée à ses recherches en Méditerranée.

L'activité scientifique dont Jacques Bourcart fit preuve sans interruption pendant un demi-siècle fut couronnée à diverses reprises; il reçut de l'Académie des Sciences le prix Binoux en 1935 et maintes sociétés savantes lui accordèrent des récompenses ou l'appelèrent en leur sein. Il présida notamment la Société géologique de France en 1943. Il reçut en 1959 la rosette d'officier de la Légion d'honneur. Mais l'apogée de sa carrière scientifique fut, le 28 mars 1960, son élection à l'Académie des Sciences, où il succéda à l'Amiral Durand-Viel dans la Section de Géographie et Navigation.

Il me faut maintenant arriver à la triste période des dernières années de la vie de Jacques Bourcart, au revers inattendu d'une carrière si féconde et si riche, par quoi furent frappés de stupeur et de tristesse tous ceux qui

avaient suivi et admiré sa magnifique ascension. Quoique prévue depuis longtemps, la fin de sa carrière professorale l'affecta péniblement, malgré les brillantes compensations et le nouveau champ d'activité que lui offraient sa récente élection à l'Académie des Sciences et son appartenance à d'importantes commissions scientifiques. Lui qui avait été toute sa vie un homme de terrain, beaucoup plus qu'un savant de laboratoire, il se sentit brusquement comme amputé de tous ses moyens d'action; lui qui avait été un apôtre de la géologie sous-marine, il souffrait de ne plus avoir d'élèves à qui infuser sa science et son enthousiasme.

Et bientôt sa santé va s'altérer gravement, de plus en plus gravement. Après avoir été particulièrement fidèle aux séances de l'Académie, heureux d'y présenter les travaux de son équipe, il y venait de plus en plus rarement et ne prenait presque plus jamais la parole, non parce qu'il n'avait rien à dire, mais parce qu'il n'avait plus, hélas ! la force de l'exprimer.

La mort presque subite de Mme Bourcart, en décembre 1964, vint encore attrister douloureusement ses derniers mois et, lorsqu'il fut de nouveau contraint de s'aliter en avril dernier, ce fut pour ne plus se relever.

Ce bref rappel de la vie et de l'œuvre de Jacques Bourcart ne donnerait qu'un portrait très imparfait de ce brillant géologue si les traits essentiels de sa riche personnalité n'étaient à leur tour mis en lumière, car ils sont à l'origine des succès légitimes qui jalonnèrent à la fois sa carrière de chercheur et sa carrière de professeur.

Doté, comme nous l'avons vu, d'une curiosité intellectuelle insatiable, d'une grande vivacité d'esprit, infatigable en outre comme peut l'être un géologue, il ne supportait pas d'être confiné dans un laboratoire, il avait le tempérament d'un pionnier, toujours à l'affût de l'inconnu, soit dans les travaux sur le terrain ou à la mer, s'efforçant de défricher les régions encore inexplorées, soit dans le domaine théorique où il proposait sans cesse des interprétations nouvelles.

Notre éminent confrère Pierre Pruvost, dans une très belle note encore inédite consacrée à l'œuvre géologique de Jacques Bourcart, suggère, pour expliquer le caractère si particulier de son activité, que, « étant de la génération de ces hommes de science dont deux guerres ont interrompu les travaux pour les transformer en soldats, l'une à l'aube de leur carrière, l'autre en son plein essor, Jacques Bourcart était prédestiné, par ces circonstances qui agirent dans le sens où l'entraînait son propre tempérament, à trouver sa voie et ne se plaire qu'aux « avant-postes » de la recherche. C'est bien en quelque sorte — ajoute M. Pruvost — en « éclaireur » qu'il se situe parmi les géologues ses contemporains ».

Pionnier, il le fut effectivement dès 1920, dans ce pays à peu près inconnu géologiquement qu'était l'Albanie et où il ouvrit la voie aux géologues français qui continuèrent, après lui, pendant de longues années, à étudier la structure du domaine balkanique.

Il le fut de nouveau à partir de 1925 au Maroc où, explorant le Rif occidental, l'Atlas, l'Antiatlas et les confins sahariens, il découvrit en 1927, à l'extrémité de l'Antiatlas, le Cambrien fossilifère avec ses récifs d'*Archaeocyathus*.

Il le fut enfin, et plus encore, dans l'étude de la morphologie et de la géologie du fond des mers, dans celle des sédiments récents, marins et continentaux. M. Pierre Pruvost lui reconnaît le mérite incontestable « d'avoir été, en France, le promoteur de l'océanographie géologique et d'avoir formé l'équipe de départ à laquelle nous devons son actuel essor, d'avoir également suscité l'emploi des procédés d'investigation de la physique moderne pour pénétrer la nature et les propriétés des sédiments avec toutes les conséquences techniques qu'il sut en tirer lui-même ».

Sur le plan théorique, il était toujours très réservé à l'égard des idées reçues qui menaçaient d'endormir sa soif de connaître, il se défiait des concepts et des dogmes apparemment établis qui entravaient sa marche en avant. C'est ainsi que, jeune géologue étudiant le Maroc, il met en doute la brillante théorie de Charles Depéret sur la succession régulière des terrasses du Quaternaire fluvio-marin et il est amené à distinguer un Quaternaire ancien se prolongeant sous la mer pour former la carapace du plateau continental et un Quaternaire récent, transgressif sur le premier. Grâce à ces résultats, il peut formuler le concept de la « flexure continentale » que nous avons déjà mentionné et qui parut révolutionnaire à l'époque, mais qui, maintenant, s'inscrit dans le mouvement d'idées modernes admettant les efforts d'une tectonique active. Il a de même émis, au sujet de l'existence des canyons sous-marins et de celle des sédiments riches en sels, des hypothèses plus ingénieuses et beaucoup plus satisfaisantes que celles qui étaient acceptées si couramment qu'on ne les discutait même plus; des confirmations ultérieures vinrent montrer le bien-fondé de ses intuitions.

Mais Jacques Bourcart ne fut pas seulement un chercheur particulièrement doué, il fut aussi un grand professeur, dont les excellentes qualités didactiques apparaissent dans les nombreux ouvrages et articles qu'il a publiés et qui portent, eux aussi, l'empreinte de son esprit d'avant-garde. Un de ses principaux titres à la reconnaissance des milieux scientifiques est en outre d'avoir été un remarquable animateur, un « patron », comme disent les étudiants, dans une formule familière qui exprime à la fois l'affection et le respect. Toujours prêt à guider ses élèves et ses collaborateurs, à se pencher avec eux sur les questions délicates, à susciter leur intérêt, à leur communiquer sa foi et son dynamisme, il bénéficiait d'une réputation qui lui attirait de nombreux disciples. Il faisait toujours preuve de la plus grande bienveillance à leur égard; en particulier, il resta profondément affecté par la mort accidentelle, en 1952, d'un des premiers et des meilleurs de ses élèves, devenu par la suite le plus précieux

de ses collaborateurs. Qu'il me soit permis de citer encore une autre preuve de l'intérêt qu'il manifestait pour les étudiants : disposant de l'épée d'académicien de son beau-père Louis Gentil, il refusa celle que ses collègues, ses élèves et ses amis voulurent lui offrir à l'occasion de son élection à l'Académie des Sciences, et la cérémonie traditionnelle de la remise d'épée fut remplacée par celle de la fondation d'un prix académique portant son nom et destiné à récompenser chaque année par une bourse de voyage un étudiant en océanographie physique particulièrement méritant.

Aussi, le jour des funérailles de Jacques Bourcart, ses élèves vinrent en grand nombre au cimetière du Montparnasse, certains émus jusqu'aux larmes, rendre les derniers devoirs à leur maître disparu qui avait su conquérir leur affection par son rayonnement et sa bonté.

Grâce à l'influence bénéfique qu'il a eue sur eux, l'océanographie géologique dont il a été, en France, le promoteur, a reçu une vigoureuse impulsion et, sur la fin de sa vie, Jacques Bourcart a eu l'ultime satisfaction de voir les équipes qu'il avait formées progresser dans la voie qu'il avait tracée.

Ainsi se conservera le souvenir de ce maître, exemplaire par ses hautes qualités morales et intellectuelles, qui lutta jusqu'à ses dernières forces pour donner à notre pays une place de choix parmi les nations qui exploraient cette nouvelle branche de la géologie.

La disparition de Jacques Bourcart, qui marque le terme d'une existence si active et si féconde, laisse un vide douloureux dans tous les milieux qui ont eu le privilège de connaître et d'apprécier ce fidèle serviteur de la science et du pays.

Notice nécrologique sur Hermann Staudinger, *Correspondant pour les Sections des Membres libres et des Applications des Sciences à l'Industrie,* par M. **Georges Champetier.**

Le Professeur **Hermann Staudinger**, Prix Nobel de Chimie, Directeur honoraire de l'Institut National de Chimie macromoléculaire de Freibourg-en-Breisgau, s'est éteint le 8 septembre dernier dans sa quatre-vingt cinquième année. Il était le fondateur de la chimie macromoléculaire dont les apports, en quarante années, ont été à l'origine du développement de nos connaissances sur les plus importantes parmi les substances biologiques et dont les applications dans le domaine des matières plastiques, des textiles et des élastomères ont provoqué un exceptionnel renouveau technique.

Hermann Staudinger était né le 23 mars 1881, à Worms en Allemagne. Après des études dans les Universités de Halle, de Darmstadt et de Munich, il revint à Halle pour y acquérir, en 1903, le grade de docteur en sciences.

Ayant reçu, en 1907, la qualification de maître de conférences au laboratoire du Professeur Thiele à Strasbourg, il fut nommé la même année professeur de chimie organique à l'Institut de chimie de l'École Polytechnique de Karlsruhe, puis en 1912, il devint professeur titulaire à l'École Polytechnique Fédérale de Zurich. En 1926, un poste de professeur titulaire lui fut confié à l'Université de Freibourg-en-Breisgau où il devait demeurer jusqu'à la fin de sa vie. Il assura, en même temps, à partir de 1940, la direction de l'Institut de recherches de chimie macromoléculaire créé à son intention dans cette Université, jusqu'en 1956 où lui fut conféré l'honorariat.

Les premières recherches d'Hermann Staudinger relèvent de la chimie organique classique. Elles ont trait au chlorure d'oxalyle, aux composés diazoïques, à l'autoxydation, aux insecticides, à l'arôme du café. Les plus marquantes se rapportent aux cétènes. Les cinquantes mémoires et le livre qu'il publia, en 1912, à leur sujet ont montré toute l'importance de ces composés en synthèse organique. Ils auraient suffi à assurer sa notoriété.

Dès 1920, Hermann Staudinger avait pressenti la notion de macromolécule. Lorsqu'il s'engagea dans cette voie de recherche, le concept moléculaire était lié à l'existence de grains ultimes de matière, infiniment petits, formés d'un nombre limité d'atomes : de l'unité à quelques dizaines, voire une ou deux centaines au plus. La cellulose, l'amidon, le caoutchouc, les protéines étaient classés parmi les substances colloïdales. Les propriétés anormales de leurs solutions étaient attribuées à l'existence de micelles constituées par des agrégats de petites molécules maintenues assemblées par des forces de cohésion assez intenses pour empêcher leur séparation au sein d'un solvant. Dans une longue suite de travaux, Hermann Staudinger démontra que les micelles cellulosiques et celles des polyformaldéhydes, entre autres, ne sont pas des associations de petites molécules, mais qu'elles sont formées d'une seule molécule géante qu'il appela macromolécule. Les atomes dans les macromolécules sont unis par les mêmes liaisons que dans les molécules habituelles. Il n'y a pas de séparation entre le domaine des petites molécules et celui des molécules géantes mais une continuité qui se manifeste dans de nombreuses séries de polymères homologues. Bien que la notion de macromolécule apportât une unité de conception dans la constitution des composés chimiques et fournit une explication convenable des propriétés physicochimiques et mécaniques des composés macromoléculaires, il fallut de nombreuses années pour qu'elle fut acceptée. Dans la lutte, parfois passionnée, qui opposa les tenants de la théorie micellaire et les pionniers de la chimie macromoléculaire, Hermann Staudinger fut toujours le chef d'école incontesté et respecté. Animé d'une conviction profonde et d'un enthousiasme communicatif, expérimentateur de talent, il réussit à vaincre toutes les oppositions. La notion de macromolécule n'est plus maintenant discutée. Elle a été

particulièrement féconde aussi bien dans le domaine de la pure connaissance que dans celui des applications.

Jusqu'à ces dernières années Hermann Staudinger avait continué de travailler dans son laboratoire, entouré de fidèles collaborateurs. Il est l'auteur de plus de 500 publications de chimie macromoléculaire qui touchent à presque tous les chapitres de cette discipline; plus de 100 Mémoires se rapportent à la cellulose et à ses dérivés, une cinquantaine concernent le caoutchouc. Il a formé de très nombreux élèves qui sont devenus des maîtres et contribuent au développement de la science des macromolécules. Il est l'auteur de plusieurs Ouvrages qui sont des classiques de la chimie macromoléculaire. En 1947, il a créé la revue *Die Makromolekulare Chemie* dont l'importance et le caractère international n'ont fait que s'accroître.

Le Professeur Hermann Staudinger avait reçu la consécration du Prix Nobel en 1953. Il était docteur *honoris causa* de l'École Polytechnique de Karlsruhe, de l'École Fédérale Polytechnique de Zurich, de notre Université de Strasbourg et de plusieurs universités étrangères. De nombreuses Sociétés de chimie lui avaient décerné le titre de Membre d'honneur et il était titulaire du prix Cannizaro de l'Academia dei Lincéi de Rome. Notre Compagnie l'avait élu membre correspondant en 1959.

Hermann Staudinger demeurera l'une des grandes figures de la Science chimique de notre Siècle. A sa femme Magda Staudinger qui fut sa collaboratrice dévouée, étroitement associée à son œuvre, nous adressons l'expression de notre douloureuse et profonde sympathie.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. Jean Lecomte rend compte à l'Académie du XXIe Congrès de Chimie pure et appliquée, qui s'est tenu à Moscou du 12 au 18 juillet 1965 (*).

Il s'exprime en ces termes :

Monsieur le Président,

Mes chers Confrères,

C'était la première fois, depuis la fondation de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, qu'un Congrès se tenait en Russie et aussi la première fois que ce Congrès n'était pas accompagné, au même lieu, de la Conférence de cette Union. Je rappelle que la XXIIIe Conférence

s'est tenue à Paris du 2 au 9 juillet 1965, sur l'invitation du Comité National Français de Chimie, présidé par notre Confrère le Professeur Chaudron.

Au 1er juin 1965, il y avait plus de 3 200 participants inscrits pour le Congrès de Moscou, répartis en une quarantaine de pays, dont plus de 1500 appartenaient à l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques. De France, venaient environ 180 personnes, y compris les membres des familles des congressistes. Il faut souligner qu'il s'agit d'un chiffre élevé, surtout si l'on tient compte des importants frais de déplacement et de séjour, pour lesquels la Direction générale des Affaires culturelles et techniques avait bien voulu fournir des subventions pour une quinzaine de participants.

Étant donné le nombre élevé des Congressistes, les Communications avaient dû être réparties en six sections parallèles, ce qui rendait fort difficile de profiter des exposés. Même certaines sessions plénières avaient lieu simultanément. Ces inconvénients majeurs des Congrès à grand nombre de participants ont été souvent signalés; mais ils peuvent être compensés, au moins partiellement, par la possibilité de prendre des contacts avec de nombreuses personnalités appartenant à des nations très variées.

L'organisation du Congrès de Moscou a été fort satisfaisante dans l'ensemble, non seulement en ce qui concerne la partie scientifique, mais encore pour ce qui regarde les questions matérielles. Les séances d'ouverture et de clôture se sont tenues dans une grande salle pourvue d'une décoration moderne fort harmonieuse, pouvant contenir plusieurs milliers de personnes et récemment édifiée dans l'enceinte même du Kremlin. Le siège du Congrès se trouvait à l'Université Lomonosov, bien connue et célèbre par ses dimensions imposantes. On se rend compte des problèmes d'organisation (projections, traductions simultanées ou consécutives) qu'on avait essayé de résoudre au mieux. Il n'y a eu aucune réception des congressistes, en dehors d'un banquet par souscriptions.

Signalons que le contact, pris dès notre arrivée à Moscou, avec l'Ambassade de France, a valu à toute la délégation française une invitation à une très belle réception, donnée à propos de la fête nationale du 14 juillet à toute la colonie française.

Il faut noter avec soin que le Comité d'organisation avait établi une division du Congrès en six sections, qui ne suivaient aucunement les normes habituelles. On avait nettement donné la prédominance à des sujets de pointe, dans lesquels généralement les savants soviétiques avaient apporté une contribution récente et substantielle.

Sans vouloir, en aucune façon, nous faire l'apôtre du dirigisme en matière scientifique, nous nous permettons de suggérer que l'Académie des Sciences et, par son intermédiaire, les Comités nationaux, pourraient recommander l'étude de certains problèmes scientifiques.

C'est la première fois, dans un Congrès de l'Union internationale de Chimie, qu'ont été discutés, à propos de la Chimie cosmique, les problèmes de l'origine de la vie. La Chimie des plasmas a été présentée avec beaucoup d'originalité, comme correspondant à la chimie de l'avenir. Dans la technologie chimique, on a, entre autres, envisagé les bases théoriques et la tendance à réduire le temps des préparations, tout en considérant d'abord une transposition possible à l'Industrie. La Section de Chimie inorganique a entendu plus de 100 rapports concernant de nombreuses nouvelles synthèses (semi-conducteurs, polymères inorganiques, réactions avec les gaz rares, etc.). Dans la Chimie analytique, on a insisté sur les possibilités considérables apportées par les méthodes physiques ou physicochimiques nouvelles — chromatographie, spectrographie de masse, de rayons X, ..., résonances paramagnétique, électrique quadrupolaire, protonique, ..., radioactivation etc. — en particulier sur les méthodes modernes tendant à l'attaque du noyau, qui présente un intérêt fondamental.

De l'avis général, tant dans les exposés généraux que dans les communications individuelles, se rencontrait souvent une haute tenue scientifique. Le nombre considérable des communications russes prouve un développement important et rapide, au moins sur des sujets déterminés.

Les congressistes ont reçu, de leurs collègues russes, un accueil très amical, même empressé, pourrait-on dire. On avait l'impression que les contacts avec les savants étrangers étaient, non seulement acceptés, mais souhaités. Sans ces idées, jamais, un Congrès international de Chimie à Moscou n'aurait pu recueillir le grand succès de celui de 1965.

En dehors des communications des délégués français, et du discours que nous avons prononcé à la séance solennelle de clôture, notre langue a été fort peu à l'honneur. C'est en anglais qu'étaient imprimés les résumés de toutes les communications — russes comprises — et l'alphabet cyrillique n'apparaissait que dans les noms de nos collègues de l'U.R.S.S.

Ayant participé, après le Congrès, à une excursion en Ouzbeckistan, nous avons eu la bonne fortune de pouvoir visiter l'Institut de Physique nucléaire de Taschkent. Nous nous permettons de résumer l'appréciation de M. J. Guéron, Directeur de l'Euratom à Bruxelles, qui a bien voulu nous la communiquer. Il ne s'agit aucunement d'un Centre d'énergie atomique, mais, suivant son appellation, d'un Institut de Physique nucléaire (pure et appliquée). Aussi bien la situation géographique de cet Institut que son programme d'études (applications locales et études de science générale) témoignent d'une volonté de décentralisation. M. Guéron s'exprime ainsi : « Recherche pure, liaison universitaire locale, liaison scientifique (C.E.R.N., Dubno, espace), utilisation des conditions locales (laboratoire d'altitude, science appliquée aux besoins locaux, promotion scientifique sur place), semblent bien équilibrés, autour de moyens adaptés ».

Le Congrès international de Chimie pure et appliquée de Moscou, ainsi que notre visite à Taschkent, semblent donc confirmer la polarisation des recherches de l'U.R.S.S. sur certaines recherches (fondamentales ou appliquées), pour lesquelles sont réservés, par priorité, les appareillages les plus modernes, spécialement en ce qui concerne l'électronique et les calculatrices.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1965.

The world of the electron microscope, par Ralph W. G. Wyckoff. New Haven, Yale University Press, 1958; 1 vol. 22 cm.

Mémorial des sciences mathématiques, fascicule CLX. *Solutions élémentaires des Dalembertiens généralisées*, par Edmond Combet. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. XXII. *Théorie des systèmes évolutifs*, par Théodore Vogel. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Academiei Republicii Populare Romine. *Catecolaminele, biologie-patologie*, par Voinea Marinescu, Exacustodian Păussescu et Marian Ionescu. Bucarest, 1965; 1 vol. 24,5 cm.

Id. *Insuficienţa respiratorie cronică de origine extrapulmonară*, par Iuliu Popescu et Carmen Racoveanu. Bucarest, 1965; 1 vol. 24,5 cm.

Distributions et opérateurs différentiels homogènes et invariants, par Pierre Jeanquartier, in *Commentarii Mathematici Helvitici*, vol. 39, fasc. 3, 1964, Lausanne; 1 fasc. 24 cm.

Établissement de l'astronomie de précision et œuvre d'Adrien Auzout, par Robert M. Mc Keon. Thèse, Paris, 1965; 2 fasc. 26,5 cm (multicopié).

Une lettre de Melchisédech Thévenot sur les débuts de l'Académie royale des sciences, par Robert M. Mc Keon. Extrait de la *Revue d'Histoire des sciences*, Paris; 1 fasc. 24 cm.

Michael Faraday. A biography, par L. Pearce Williams. London, Chapman and Hall, 1965; 1 vol. 24 cm.

Variation du champ électrique de l'atmosphère au passage des trains. Nouvelles observations, par Jules Rouch, Extrait des *Actes du quatre-vingt-huitième Congrès national des Sociétés savantes*, Clermont-Ferrand, 1963. Paris, Imprimerie nationale, 1964; 1 fasc. 23,5 cm.

André-Marie Ampère and his English acquaintances, par K. R. and D. L. Gardiner. Reprinted from the *British Journal for the History of Science*, vol. II, n° 7, 1965; 1 fasc. 25 cm.

L'atlas d'orbites d'étoiles doubles visuelles de l'Observatoire de Nice, par Paul Couteau et Pierrette François. Extrait de *Notes et Informations*, fasc. 28. Paris, Observatoire de Paris, 1965; 1 fasc. 26,5 cm.

Étude du rayonnement radioélectrique de deux régions de la Galaxie, par G. Bourgeois, A. N. Eskioglu, I. Kazes et Nguyen-Quang-Rieu. Extrait de *Notes et Informations*, fasc. 27. Paris, Observatoire de Paris, 1965; 1 fasc. 26,5 cm.

Aéroport de Paris. Rapport du Conseil d'administration. Comptes de l'exercice 1964.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique Rapport C. E. A.-R 2630 : *Contribution à l'étude microcalorimétrique des caractéristiques des radioéléments et à leurs analyses qualitative et quantitative*, par Yves Ozias. Thèse, Centre de production de plutonium de Marcoule, 1965. C. E. A.-R 2760 : *Extraction de quelques acides par des amines aliphatiques*, par Luis Matutano. Thèse, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1965. C. E. A.-R 2769 : *Mesures de champs magnétiques pulsés rapides à l'aide de l'effet Faraday*, par Alain Dillet. Thèse, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1965. C. E. A.-R 2817. *Préparation de catalyseurs oxydes à base d'uranium*, par René Bressat. Thèse, Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, 1965; 4 fasc. 27 cm.

Electron Microscopy. Technique and Applications, par Ralph W. G. Wyckoff. New York, Interscience Publishers, 1949; 1 vol. 23,5 cm.

Advances in Space Research. Proceedings of the first Inter-American Symposium on Space Research, Buenos-Aires, 1960. London, Pergamon Press, 1964; 1 vol. 23,5 cm.

Université de Moscou. *La mécanique quantique et la théorie de la structure des molécules*, par Vladimir Mikhaïlovitch Tatevskiï. Moscou, 1965; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Les recherches géomorphologiques*. Moscou, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Épouvantails acoustiques et leurs applications*, par Naoumov Nikolaï Pavlovitch et Il'itchev Valerii Dmitrievitch. Moscou, 1965; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Mécanique en plastique armé*, par Petr Matveevitch Ogibalov et Ioulija Vasil'evna Souvorova. Moscou, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale du Daghestan. Insyiyuy Istorii, Jazyka i Literatoury im G. Tsadasy. *L'âge de pierre au Daghestan*, par Vladimir G. Kotovitch. Makhatchkala, 1964; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Académie des Sciences du Kasakstan. Institut des Sciences géologiques. *Les eaux souterraines de la crête du Tarbagataï et de ses plaines adjacentes*, par Moukhamedjanov S. Moukhamedjanovitch, Isabaev T. Tadjibaevitch, Kabiev F. Kabievitch et Mourtazin J. Vakhitovitch. Alma-Ata, 1965; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Extraits de *The Journal of the American Chemical Society*. Vol. XLII, n° 6, 1920 : *The crystal structure of cesium dichloro-iodide*, by Ralph Wyckoff. Vol. XLIV, n° 6, 1922 : *The crystal structures of the hexammoniates of the nickel halides*, by Ralph Wyckoff. Vol. XLIV, n° 9, 1922 : *The crystal structure of silver molybdate*, by Ralph Wyckoff. Vol. XLVI, n° 5, 1924 : *The Constitution of matter*, by Max Born, translated by E. W. Blair and T. S. Wheeler, Ralph Wyckoff. Vol. XLVII, n° 3, 1925 : *The new theories of matter and the Atom*, by Alfred Berthoud and Ralph Wyckoff. Vol. 62, n° 1315, 1940 : *Die Ultrazentrifuge. Theorie, Konstruktion und Ergebnisse*, by Ralph Wyckoff. Vol. 72, n° 3328, 1950 : *On the systems formed by points regularly distributed on a Plane or in Space*, by M. A. Brabais and Ralph Wyckoff; 7 tirages à part 22,5 cm.

Extraits de *Journal of the Washington Academy of Sciences*. Vol. 11, n° 15, 1921 : *The wave lengths of X-Rays*, by Ralph Wyckoff. Vol. 16, n° 7, 1926 : *A petrographie and X-Ray Study of the thermal dissociation of dumortierite*, by Ralph Wyckoff and N. L. Bowen; 2 fasc. 25 cm.

Extraits de *The American Journal of Science*. Vol. I, 1921 : *An outline of the application of the theory of space groups to the study of the structure of crystals. The crystal structure of magnesium oxide*, by Ralph Wyckoff. Vol. III, 1922 : *The crystallographic and atomic symmetries of ammonium chloride*, by Ralph Wyckoff. Vol. IV, 1922 : *The determination of the space group of a cubic crystal*, by Ralph Wyckoff; *On the Symmetry and Crystal structure of sodium hydrogen acetate* $NaH(C_2H_3O_2)_2$, by Ralph Wyckoff. Vol. V, 1923 : *The crystal structure of hydrazine dihydrochloride*, by Ralph Wyckoff; *The crystal structure of the alums*, by Ralph Wyckoff. Vol. VIII, 1924 : *The crystal structure of Dolomite*, by Ralph Wyckoff and Herbert Merwin. Vol. IX, 1925 : *Orthorhombic space group criteria and their application to aragonite*, by Ralph Wyckoff; *The Space group of barite* ($BaSO_4$), by Ralph Wyckoff and Herbert Merwin; *The crystal structure of the high temperature form of cristobalite* (SiO_2), by Ralph Wyckoff. Vol. X, 1925 : *Vaterite and μ-calcium carbonate*, by Ralph E. Gibson, Ralph Wyckoff and Herbert Merwin. Vol. XI, 1926 : *The crystal structure of the high temperature* (β–) *modification of quartz*, by Ralph Wyckoff. Vol. XIII, 1927 : *The crystal structure of hexamine-cobalt-iodide* $[Co(NH_3)_6]I_3$, by Ralph Wyckoff and Thomas Mc Cutcheon; *The crystal structure of cesium fluogermanate*, by Ralph Wyckoff and J. H. Müller. Vol. XV, 1928 : *The crystal structure of potassium hydroxystannate*, $K_2Sn(OH)_6$, by Ralph Wyckoff. Vol. XVI, 1928 : *The crystal structures of monomethyl ammonium chlorostannate and chloroplatinate*, by Ralph Wyckoff. Vol. XVII, 1929 : *The crystal structure of trimethyl ethyl ammonium chlorostannate*, by Ralph Wyckoff and Robert Corey. Vol. XVIII, 1929 : *The crystal structure of tetramethyl, trimethyl and triethyl methyl ammonium chlorostannates*, by Ralph Wyckoff and Robert Corey; 19 fasc. 23,5 cm.

Extraits de *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. 9, n° 2, 1923 : *On the hypothesis of constant atomic radii*, by Ralph Wyckoff. Vol. 37, 1951 : *The virus of vaccinia in chick embryo membrane*, by Ralph Wyckoff. Vol. 43, n° 12, 1957 : *Molecular striae from and indanthrene Dye*, by Louis Labaw and Ralph Wyckoff. Vol. L, n° 2, 1963 : *Collagen in fossil bone*, by Ralph Wyckoff, Estelle Wagner, Philip Matter, III and

ALEXANDER DOBERENZ. Vol. LIII, n° 2, 1965 : *The electron microscopy of Rancho La Brea Bone*, by RALPH WYCKOFF and ALEXANDER DOBERENZ; 5 extraits 25 cm.

Correspondence, by RALPH WYCKOFF, in *Journal of the Franklin Institute*, décembre 1923; 1 extrait 24,5 cm.

On structure and isomorphism in crystals, by RALPH WYCKOFF, in *The American Mineralogist*, vol. 8, n° 5, 1923; 1 extrait 23 cm.

Extraits de *Zeitschrift für Kristallographie* usw. Bd. LIX, Heft 1 : *Die Kristallstruktur des metallischen Iridiums*, von RALPH WYCKOFF. Bd. 62, Heft 5-6, 1925 : *Die Raumgruppe von Diopsid* $CaMg(SiO_3)_2$, von RALPH WYCKOFF und HERBERT MERWIN; *Die Kristallstruktur von Silberphosphat und Silberarsenat* (Ag_3XO_4), von RALPH WYCKOFF. Bd. 63, Heft 5-6, 1926 : *Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von β-Quartz*, von RALPH WYCKOFF. Bd. 66, Heft 1, 1927 : *Die Kristallstruktur von Zirkon und die Kriterien für spezielle Lagen in tetragonalen Raumgruppen*, von RALPH WYCKOFF und STERLING HENDRICKS. Bd. 67, Heft 1, 1928 : *The crystal structure of the tetramethyl ammonium halides*, by RALPH WYCKOFF. Bd. 68, Heft 2-3, 1928 : *The crystal Structure of Monoethyl ammonium chlorostannate* $(NH_3C_2H_5)_2SnCl_6$, by RALPH WYCKOFF. Bd. 67, Heft 5-6, 1928 : *On the crystal structure of tetraethyl ammonium iodide*, by RALPH WYCKOFF. Bd. 72, Heft 4, 1929 : *The X-Ray Diffracting Power of chlorine and ammonium in ammonium chloride*, by RALPH WYCKOFF and ALICE ARMSTRONG. Bd. 73, Heft 2, 1930 : *The scattering Power of metallic silicon for molybdenum and for Copper Radiation*, by RALPH WYCKOFF. Bd. 72, Heft 5-6, 1930 : *The scattering Powers of the atoms in magnesium oxide and sodium fluoride*, by RALPH WYCKOFF and ALICE ARMSTRONG. Bd. 74, Heft 1, 1930 : *X-ray diffraction data from several mono-alkyl substituted ammonium iodides*, by RALPH WYCKOFF. Bd. 75, Heft 5-6, 1930 : *A powder spectrometric study of the structure of urea*, by RALPH WYCKOFF. Bd. 81, Heft 1-2, 1932 : *Some single crystal spectrometric data in urea*, by RALPH WYCKOFF; Heft 5-6, 1932 : *The crystal structure of thiourea*, by RALPH WYCKOFF and ROBERT COREY. Bd. 84, Heft 5-6, 1933 : *On the structure of tetragonal* $NiSO_4.6H_2O$, by ROBERT COREY and RALPH WYCKOFF. Bd. 86, Heft 1-2, 1933 : *The crystal structure of zinc hydroxide*, by ROBERT COREY and RALPH WYCKOFF. Bd. 87, Heft 3-4, 1934 : *The crystal structure of silver sulfate tetrammoniate*, by ROBERT COREY and RALPH WYCKOFF. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft; 18 fasc. 21,5 cm.

Extraits de *Science*. Vol. 61, n° 1589, 1925 : *On the X-Ray diffraction effects from solid fatty acids*, by RALPH WYCKOFF, FRANKLIN HUNT and HERBERT MERWIN. Vol. 74, n° 1930, 1931 : *On the ultra-violet photomicrography of living cells*, by RALPH WYCKOFF and ADRIAN TER LOUW. Vol. 76, n° 1967, 1932 : *Micro motion pictures of B. Shigae Growing under conditions favoring filterability and life cycle forms*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 81, n° 2102, 1935 : *X-Ray diffractions from hemoglobin and other crystalline proteins*, by RALPH WYCKOFF and ROBERT COREY. Vol. 83, n° 2164, 1936 : *The size of antibodies*, by J. BISCOE, FERD. HERCIK and RALPH WYCKOFF. Vol. 84, n° 2178, 1936 : *The ultracentrifugal concentration of pneumococcic antibodies*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 85, n° 2198, 1937 : *The isolation of tobacco ring spot and other virus proteins by ultracentrifugation*, by W. M. STANLEY and RALPH WYCKOFF. Vol. 85, n° 2199, 1937 : *The isolation of a homogeneous heavy protein from virus-induced rabbit papillomas*, by J. W. BEARD and RALPH WYCKOFF. Vol. 85, n° 2207, 1937 : *Quantity ultracentrifugation with intense fields*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 86, n° 2222, 1937 : *The ultracentrifugal purification and study of macromolecular proteins*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 86, n° 2231, 1937 : *The sedimentation constant of ovoverdin*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 86, n° 2232, 1937 : *The pH stability range of the elementary bodies of vaccinia*, by J. W. BEARD, HAROLD FINKELSTEIN and RALPH WYCKOFF. Vol. 87, n° 2245, 1938 : *An ultracentrifugal study of catalase*, by KURT STERN and RALPH WYCKOFF. Vol. 87, n° 2265, 1938 : *Immunization against equine encephalomyelitis with chick embryo vaccines*, by J. W. BEARD, HAROLD FINKELSTEIN, W. C. SEALY and RALPH WYCKOFF. Vol. 88, n° 2281, 1938 : *The antigenic stability of Western equine encephalomyelitis virus*, by C. E. BECK and RALPH WYCKOFF. Vol. 88, n° 2292, 1938 : *Venezuelan equine encephalomyelitis*, by C. E. BECK and RALPH WYCKOFF. Vol. 89, n° 2319, 1939 : *Encephalomyelitis in monkeys*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 90, n° 2337, 1939 : *The electrophoretic analysis of antipneumococcus horse sera*, by D. H. MOORE, J. VAN DER

SCHEER and RALPH WYCKOFF. Vol. 91, n° 2368, 1940 : *Electrophoretic analyses of hyperimmune sera,* by J. VAN DER SCHEER and RALPH WYCKOFF. Vol. 104, n° 2689, 1946 : *Some recent developments in the field of electron microscopy,* by RALPH WYCKOFF; *Frozen-dried preparations for the electron microscope,* by RALPH WYCKOFF. Vol. 105, n° 2736, 1947 : *The quantitative chromatography of silk hydrolysate,* by A. POLSON, V. M. MOSLEY and RALPH WYCKOFF. Vol. 108, n° 2810, 1948 : *The Amino acid content of bacteriophage,* by A. POLSON and RALPH WYCKOFF. Vol. 110, n° 2855, 1949 : *Lysis of formalinized bacteria by bacteriophage,* by L. W. LABAW, V. M. MOSLEY and RALPH WYCKOFF. Vol. 111, n° 2778, 1950 : *Macromolecular arrangement within muscle,* by GEORGE ROZSA, ALBERT SZENT-GYÖRGYI and RALPH WYCKOFF. Vol. 112, n° 2898, 1950 : *The electron microscopy of sectioned nerve,* by GEORGE ROZSA, ALBERT SZENT-GYÖRGYI and RALPH WYCKOFF. Vol. 113, n° 2924, 1951 : *Biophysics,* by RALPH WYCKOFF. Vol. 123, n° 3202, 1956 : *Crystal structure of Turnip Yellows virus protein,* by LOUIS LABAW and RALPH WYCKOFF. Vol. 124, n° 3224, 1956 : *X-Ray Microscopy of Thin Tissue sections,* by V. M. MOSLEY, DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF. Vol. 140, n° 3562, 1963 : *Microradiography of fossilized Teeth,* by RALPH WYCKOFF, VICTOR HOFFMANN and PHILIP MATTER, III; 30 extraits 23,5 ou 26 cm.

Ann. Survey of Amer. Chem. Vol. 3, n° 58, 1927-1928, chap. VII : *Determination of crystal structure by X-rays,* by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 21 cm.

X-Ray diffraction data-miscellaneous natural and industrial materials, by RALPH WYCKOFF, in *International critical Tables,* vol. II, 1927; 1 page 27,5 cm.

Extraits de *Journal of the radiological society of North America.* Vol. 15, n° 1, 1930 : *A simple self-rectifying gas X-Ray tube,* by RALPH WYCKOFF and J. B. LAGSDIN; *The crystal structures of trimethyl and dimethyl ethyl sulphonium chlorostannates and of methyl triethyl phosphonium chlorostannate,* by ROBERT COREY and RALPH WYCKOFF. Vol. 17, 1931 : *The effects of X-Rays, cathode, and ultra-violet rays on yeast,* by RALPH WYCKOFF and BASILE J. LUYET; 3 fasc. 27 cm.

Extraits de *Physical Review.* Vol. 35, n° 2, 1930 : *The reflecting powers of atoms for X-rays of different wave-lengths,* by RALPH WYCKOFF. Vol. 35, n° 6, 1930 : *X-Ray scattering powers of nickel and oxygen in nickel oxide,* by RALPH WYCKOFF; 2 extraits 25 cm.

Extraits de *Journal of experimental medicine.* Vol. 54, n° 3, 1931 : *Some ultraviolet photomicrographs of B. Subtilis,* by RALPH WYCKOFF and ADRIAN TER LOUW. Vol. 59, n° 3, 1934 : *Bacterial growth and multiplication as disclosed by micro motion pictures,* by RALPH WYCKOFF. Vol. 64, n° 1, 1936 : *An air-driven ultracentrifuge for molecular sedimentation,* by J. BISCOE, E. G. PICKELS and RALPH WYCKOFF; 3 fasc. 25 cm.

Extraits de *Journal of Morphology.* Vol. 53, n° 1, 1932 : *A comparison between the ultraviolet microscopy and the feulgen staining of certain cells,* by RALPH WYCKOFF, ALBERT EBELING and ADRIAN TER LOUW. Vol. 55, n° 1, 1933 : *Some ultraviolet photomicrographs made with different wave lengths,* by RALPH WYCKOFF and ALBERT EBELING; 2 fasc. 26,5 cm.

Extraits de *Journal of general physiology.* Vol. 15, n° 3, 1932 : *The killing of colon bacilli by ultraviolet light,* by RALPH WYCKOFF. Vol. 21, n° 3, 1938 : *An ultracentrifugal analysis of concentrated staphylococcus bacteriophage preparations,* by RALPH WYCKOFF; 2 fasc. 25 cm.

Journal of the American ceramic society. Vol. 16, n° 9, 1933, chap. IV : *Discussion on the physical chemistry of the alumina-silica refractories,* by RALPH WYCKOFF; 1 page 23,5 cm.

Extraits de *Journal of infectious diseases.* Vol. 53, 1933 : *Micromotion pictures of the growth of mycobacterium phlei,* by RALPH WYCKOFF and KENNETS SMITHBURN. Vol. 65, 1939 : *The isolation of the rabbit papilloma virus protein,* by J. W. BEARD, W. RAY BRYAN and RALPH WYCKOFF; 2 fasc. 24 cm.

Extraits de *Review of scientific instruments.* Vol. 4, n° 6, 1933 : *A simple apparatus for making micro motion pictures,* by RALPH WYCKOFF and J. LAGSDIN. Vol. 7, n° 1, 1936 : *An improved self-rectifying gas X-Ray tube,* by RALPH WYCKOFF and J. LAGSDIN. Vol. 7, n° 4, 1936 : *Line focus with a gas type X-Ray tube,* by ROBERT COREY, J. LAGSDIN and RALPH WYCKOFF. Vol. 7, n° 6, 1936 : *Light metal rotors for the molecular ultracentrifuge,* by J. BISCOE, E. G. PICKELS and RALPH WYCKOFF. Vol. 34, n° 3, 1963 : *Windowless Tubes for X-Ray spectroscopy,* by RALPH WYCKOFF and FRANKLIN DAVIDSON. Vol. 35, n° 3,

1964 : *Windowless X-Ray tube spectrometer for Light element analysis*, by RALPH WYCKOFF and FRANKLIN DAVIDSON; 6 extraits 26,5 cm.

Extraits de *Proceedings of the society for experimental biology and medicine*. Vol. 30, 1933 : *Growth characteristics of rough and smooth acid fast bacteria living in microculture*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 36, 1937 : *pH Stability of shope papilloma virus and of purified papilloma virus protein*, by RALPH WYCKOFF and J. BEARD; *Ultracentrifugal concentration of a homogeneous heavy component from tissues diseased with equine encephalomyelitis*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 37, 1937 : *Homogeneous heavy substances from healthy tissues*, by R. W. GLASER and RALPH WYCKOFF. Vol. 43, 1940 : *An electrophoretic study of tetanus antitoxin sera*, by J. VAN DER SCHEER and RALPH WYCKOFF. Vol. 45, 1940 : *Refined hy perimmune rickettsiao sera*, by TIMOTHY KUROTCHKIN, J. VAN DER SCHEER and RALPH WYCKOFF; *Electrophoretic analysis of digested antitoxic sera*, by J. VAN DER SCHEER and RALPH WYCKOFF. Vol. 46, 1941 : *Immunizing value of rickettsial vaccines*, by TIMOTHY J. KUROTCHKIN and RALPH WYCKOFF. Vol. 49, 1942 : *Therapeutic effect in Guinea pigs of hyperimmune epidemic typhus antiserum*, by RALPH WYCKOFF and E. BOHNEL. Vol. 61, 1946 : *The electron micrography of plant Virus-antibody mixtures*, by L. M. BLACK, W. C. PRICE and RALPH WYCKOFF. Vol. 64, 1947 : *Electron micrographs of bacterial cultures infected with bacteriophage*, by O. F. EDWARDS and RALPH WYCKOFF. Vol. 66, 1947 : *Symmetrical Patterns of bacteriophage production*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 71, 1949 : *Multiplication of the* T 3 *bacteriophage against* E. coli, by RALPH WYCKOFF. Vol. 73, 1950 : *Visualization of Tobacco mosaic virus within infected cells*, by L. M. BLACK and RALPH WYCKOFF. Vol. 75, 1950 : *Influenza virus in sectioned Tissues*, by BERNICE EDDY and RALPH WYCKOFF. Vol. 77, 1951 : *The electron microscopy of rabies inclusion* (Negri) *Bodies*, by GEORGE HOTTLE, JAMES PEERS and RALPH WYCKOFF; 16 tirages à part 25,5 cm.

A micro-motion-picture study of the growth of tubercle bacilii from coldblooded animals, by RALPH WYCKOFF, in *American Review of Tuberculosis*, vol. XXIX, n° 4, 1934; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de *Cold spring Harbor symposia on quantitative biology*. 1934, n° 2 : *Ultraviolet microscopy as a means of studying cell structure*, by RALPH WYCKOFF; 1938, n° 6 : *The ultracentrifugal study of macromolecules*, by RALPH WYCKOFF; 2 fasc. 25 et 27 cm.

Extraits de *Journal of biological chemistrg*. Vol. 117, n° 1, 1937 : *An ultracentrifugal analysis of the crystalline virus proteins isolated from plants diseased with different strains of tobacco mosaic virus*, by RALPH WYCKOFF, J. BISCOE and W. M. STANLEY. Vol. 121, n° 1, 1937 : *Molecular sedimentation constants of tobacco mosaic virus proteins extracted from plants at intervals after inoculation*, by RALPH WYCKOFF; *The Ultracentrifugal isolation of latent mosaic virus protein*, by HUBERT S. LORING and RALPH WYCKOFF. Vol. 122, n° 1, 1937 : *An ultracentrifugal study of the pH stability of tobacco mosaic virus protein*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 123, n° 2, 1938 : *The pH stability of the papilloma virus protein*, by J. W. BEARD and RALPH WYCKOFF. Vol. 124, n° 3, 1938 : *An ultracentrifugal analysis of the aucuba mosaic virus protein*, by RALPH WYCKOFF; *An ultracentrifugal study of catalase*, by KURT STERN and RALPH WYCKOFF; 7 fasc. 22,5 cm.

The ultracentifugal study of virus proteins, by RALPH WYCKOFF, in *Proceedings of the American Philosophical Society*, vol. 77, n° 4, 1937; 1 fasc. 25 cm.

Die Isolierung hochmolekularer Eiweïtzstoffe mit der Ultrazentrifuge, von RALPH WYCKOFF, in *Die Naturwissenschaften*, n° 25, Heft 30, 1937; 1 tirage à part 27 cm.

Extraits des *Comptes rendus des séances de la Société de biologie*, Tome CXXV, 1937, p. 3 : *Méthode pour la préparation des protéines par l'ultracentrifugation*, par RALPH WYCKOFF; p. 5 : *La préparation des virus-protéines par l'ultracentrifugation*, par RALPH WYCKOFF. Tome CXXVII, 1938, p. 1396 : *Le poids moléculaire des virus-protéines des plantes*, par RALPH WYCKOFF; 3 tirages à part 25 cm.

Immunological studies on equine encephalomyelitis, by ADOLPH EICHHORN and RALPH WYCKOFF, in *Journal of the American veterinary medical association*, vol. XCIII, n° 5, 1938; 1 fasc. 26 cm.

Extraits de *Nature*. Vol. 141, 1938 : *The ultracentrifugation of the proteins of cucumber viruses* 3 *and* 4, by W. C. PRICE and RALPH WYCKOFF. Vol. 157, 1946 : *Electron micrography of the Virus of influenza*, by V. M. MOSLEY and RALPH WYCKOFF; *Electron micro-*

graph of molecules on the face of a Crystal, by W. C. PRICE and RALPH WYCKOFF. Vol. 159, 1947 : *Electron microscopy of tobacco necrosis virus crystals*, by ROY MARKHAM, KENNETH M. SMITH and RALPH WYCKOFF. Vol. 160, 1947 : *Shape of Haemocyanin molecules*, by A. POLSON and RALPH WYCKOFF. Vol. 161, 1948 : *Molecular arrangement in tobacco necrosis virus crystals*, by ROY MARKHAM, KENNETH M. SMITH and RALPH WYCKOFF. Vol. 162, 1948 : *Multiplication of bacteriophage*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 166, 1950 : *Structure within polyhedra associated with insect virus diseases*, by KENNETH M. SMITH and RALPH WYCKOFF. Vol. 168, 1951 : *Electron microscopy of chick embryo membrane infected with* PR-8 *influenza*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 176, 1955 : *Molecular arrangement in crystals of the southern bean mosaic virus protein*, by LOUIS LABAW and RALPH WYCKOFF. Vol. 205, 1965 : *A commercial spectrometer modified for X-Ray spectroscopy of the light elements*, by RALPH WYCKOFF and FRANKLIN DAVIDSON; 11 extraits 21 cm.

Extraits de *The Journal of Immunology*. Vol. 35, n° 6, 1938 : *The pH-stability of the elementary nodies of vaccinia*, by J. BEARD, HAROLD FINKELSTEIN and RALPH WYCKOFF. Vol. 37, n° 4, 1939 : *Equine encephalomyelitis in monkeys*, by RALPH WYCKOFF and WALTER TESAR. Vol. 38, n° 3, 1940 : *An electrophoretic study of antipneumococcal horse sera*, by DAN MOORE, J. VAN DER SCHEER and RALPH WYCKOFF. Vol. 39, n° 1, 1940 : *The potency of anti-rabic vaccines*, by RALPH WYCKOFF and C. E. BECK; *The electrophoretic analysis of several hyperimmune horse sera*, by J. VAN DER SCHEER, RALPH WYCKOFF and FRANK CLARKE. Vol. 40, n° 1, 1941 : *An electrophoretic study of heated horse-serum*, by J. VAN DER SCHEER, RALPH WYCKOFF and F. L. CLARKE. Vol. 40, n° 2, 1941 : *The electrophoretic analysis of tetanal antitoxic horse-sera*, by J. VAN DER SCHEER, RALPH WYCKOFF and FRANK CLARKE. Vol. 40, n° 3, 1941 : *The potencies of commercial antirabic vaccines*, by RALPH WYCKOFF and WALTER TESAR. Vol. 41, n° 2, 1941 : *Electrophoretic and ultracentrifugal analyse of antipneumococcal horse sera*, by J. VAN DER SCHEER, J. LAGSDIN and RALPH WYCKOFF. Vol. 41, n° 3, 1941 : *An electrophoretic examination of digested sera*, by J. VAN DER SCHEER, RALPH WYCKOFF and F. CLARKE. Vol. 41, n° 4, 1941 : *The antigenicity of chick embryo*, by J. VAN DER SCHEER, RALPH WYCKOFF and E. BOHNEL. Vol. 44, n° 2, 1942 : *An electrophoretic examination of several antipneumococcic rabbit sera*, by J. VAN DER SCHEER, E. BOHNEL, F. CLARKE and RALPH WYCKOFF. Vol. 51, n° 5, 1945 : *An electrophoretic study of an anti-influenzal horse serum*, by RALPH WYCKOFF and MORRIS RHIAN. Vol. 65, n° 2, 1950 : *The electron microscopy of fowl pox virus within the chorioallantoic membrane*, by MORGAN and RALPH WYCKOFF. Vol. 67, n° 6, 1951 : *The electron microscopy of chick embryo membranes infected with newcastle desease*, by LAWRENCE KILHAM, MORGAN and RALPH WYCKOFF. Vol. 70, n° 2, 1953 : *Formation of the particles of influenza virus*, by RALPH WYCKOFF; 16 fasc. 25 cm.

Encephalomyelitis viruses and vaccines, by RALPH WYCKOFF, in *Proceedings of the Sixth Pacific Science Congress*, vol. X, 1939; 1 extrait 23,5 cm.

Ultracentrifugation of juices from plants affected by tobacco necrosis, by W. C. PRICE and RALPH WYCKOFF, in *Phytopathology*, vol. XXIX, n° 1, 1939; 1 fasc. 26 cm.

Purified viruses and virus proteins, by RALPH WYCKOFF, in *Ergebnisse der Enzymforschung*, Bd. 8. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1939, 1 fasc. 23 cm.

The irradiation of microorganisms, by RALPH WYCKOFF, in *Acta Un. Int. cont. Cancrom*, 4, n° 231, 1939; 1 extrait 27 cm.

Extraits de *The Journal of the American Medical Association*. Vol. 113, 1939 : *Western equine encephalomyelitis in a Laboratory Worker*, by L. D. FOTHERGILL, MARGARET HOLDEN and RALPH WYCKOFF. Vol. 136, 1948 : *Electron microscopic study of viruses*, by RALPH WYCKOFF; 2 extraits 22 cm.

Laboratory tests of the potency of antirabic vaccines, by RALPH WYCKOFF, in *American Journal of veterinary research*, vol. II, n° 2, 1941; 1 fasc. 25 cm.

Electron micrographs of crystalline plant viruses, by W. C. PRICE, ROBLEY WILLIAMS and RALPH WYCKOFF, in *Archives of Biochemistry*, vol. 9, n° 2, 1946; 1 extrait 22,5 cm.

Extraits de *Public health Reports*. Vol. 61, n° 20, 1946 : *Shadowed replicas of tooth surfaces*, by DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF. Vol. 61, n° 39, 1946 : *Typical structures on replicas of apparently intact tooth surfaces*, by DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF. Vol. 62, n° 12, 1947 : *Shadowed replicas of ground sections through teeth*, by DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF. Vol. 62, n° 42, 1947 : *The effect or morphine addiction on blood*,

plasma, and « extra-cellular » fluid volumes in man, by HARRIS ISBELL. Vol. 65, n° 2, 1950 : *Studies of the action of sodium fluoride on human enamel by electron microscopy and electron diffraction*, by DAVID SCOTT, ROBERT PICARD and RALPH WYCKOFF; 5 fasc. 23 cm.

Shadow casting for microscopy, by RALPH WYCKOFF, in *P. S. A. Journal*, vol. 13, n° 12, 1947; 1 fasc. 28 cm.

Extraits de *Biochimica et Biophysica Acta*. Vol. 2, 1947 : *Electron micrographs from concentrated solutions of the tobacco mosaic virus protein*, by RALPH WYCKOFF. Vol. 2, 1948 : *Electron microscopy of potato yellow-dwarf virus*, by L. BLACK, W. MOSLEY and RALPH WYCKOFF. Vol. 2, 1948 : *The electron microscopy of developing bacteriophage. I. Plaques on solid media*, by RALPH WYCKOFF; II. *Growth of* T 4 *in liquid culture*, by RALPH WYCKOFF; III. *Techniques to visualize developing forms*, by H. NODA and RALPH WYCKOFF. Vol. 3, 1949 : *The electron microscopy of* F-*actin*, by G. ROZSA, A. SZENT-GYÖRGYI and RALPH WYCKOFF. Vol. 5, 1950 : *The fine structure of connective tissue fibrils*, by A. PRATT and RALPH WYCKOFF; *Electron microscopy of ultraviolet irradiated bacteria and their interaction with bacteriophage*, by L. LABAW, V. MOSLEY and RALPH WYCKOFF. Vol. 6, 1950 : *The electron microscopy of myelinated nerve*, by G. ROZSA, G. MORGAN, A. SZENT-GYÖRGYI and RALPH WYCKOFF. Vol. 6, 1950 : *The electron microscopy of dividing cells*, by G. ROZSA and RALPH WYCKOFF. Vol. 7, 1951 : *The electron microscopy of reprecipitated collagen*, by HARUHIKO NODA and RALPH WYCKOFF. Vol. 24, 1957 : *X-Ray microradiography of tissue sections with magnesium radiation*, by V. MOSLEY, DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF. Vol. 66, 1963 : *Microradiography of dentine using characteristic X-Rays*, by RALPH WYCKOFF and ODILE CROISSANT. Vol. 93, 1964 : *The amino acid composition of proteins from pleistocene bones*, by RALPH WYCKOFF, WILLIAM MC AUGHEY and ALEXANDER DOBERENZ; 15 fasc. 25 cm.

Extraits de *Experientia*. Vol. IV/12, 1948 : *Mikrofibrillenbau der pflanzlichen Zellwände*, von A. FREY-WYSSLING, K. MÜHLETHALER und RALPH WYCKOFF. Vol. VI/12, 1950 : *Filaments in cultures of bacteriophage*, by RALPH WYCKOFF. Vol. VII/18, 1951 : *Possible immature forms of bacteriophage*, by RALPH WYCKOFF; 3 extraits 21 cm.

The electron microscopy of molecules, by RALPH WYCKOFF, in *Otick. Chemicke listy, Rocnik*, vol. 42, 1948; 1 extrait 29 cm.

The electron microscopy of microorganisms, by RALPH WYCKOFF, in *Proceedings of the fourth international congress on tropical medicine and malaria*, Washington, 1958; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de *Journal of Bacteriology*. Vol. 56, n° 6, 1948 : *Morphologic characteristics of certain cultured strains of oral spirochetes and treponema pallidum as revealed by the electron microscope*, by EDWARD HAMPP, DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF. Vol. 58, n° 2, 1949 : *The electron microscopy of heated bacteria*, by CARL-GÖRAN HEDÈN and RALPH WYCKOFF. Vol. 60, n° 5, 1950 : *Radioactive studies of the phosphorus metabolism of* T 2r + *bacteriophage with* escherichia coli, by LOUIS LABAW, VERNON MOSLEY and RALPH WYCKOFF. Vol. 65, n° 3, 1953 : *Development of bacteriophage in X-Ray inactivated bacetria*, by LOUIS LABAW, VERNON MOSLEY and RALPH WYCKOFF. Vol. 79, n° 5, 1960 : *Morphological characteristics of oral fusobacteria as revealed by the electron microscope*, by E. HAMPP, B. SCOTT and RALPH WYCKOFF; 6 fasc. 25,5 cm.

Acta crystallographica, vol. 1, n° 6, 1948 : *The electron microscopy of macromolecular crystals*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 27 cm.

The American Journal of clinical pathology, vol. 19, n° 1, 1949 : *Metal shadowing for the optical microscopy of certain tissues*, by DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF; 1 extrait 25 cm.

Extraits de *Journal of dental research*. Vol. 28, n° 1, 1949 : *Replica studies of changes in tooth surfaces with age*, by DAVID SCOTT, HARRY KAPLAN and RALPH WYCKOFF. Vol. 29, n° 4, 1950 : *Electron microscopy of human dentin*, by DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF. Vol. 31, n° 1, 1952 : *Electron microscopy of mature human enamel*, by DAVID SCOTT, MARIE USSING, REIDAR SOGNNAES and RALPH WYCKOFF. Vol. 31, n° 1, 1952 : *Electron microscopy of the enamel of teeth in various stages of development*, by REIDAR SOGNNAES, DAVID SCOTT, MARIE USSING and RALPH WYCKOFF; 4 fasc. 25,5 cm.

Extraits de *Journal of the American dental Association*. Vol. 39, 1949 : *Studies of tooth surface structure by optical and electron microscopy*, by DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF. Vol. 44, 1952 : *The study of enamel by electron microscopy*, by DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF; 2 extraits 24 cm.

Elektronenmikroskopie, von RALPH WYCKOFF, in *Schweizerische Monatschrift*, DU, 1949; 1 extrait 32,5 cm.

Extraits de *Experimental Cell Research*. Vol. I, n° 2, 1950 : *The fine structure of myofibtils*, by G. ROZSA, A. SZENT-GYÖRGYI and RALPH WYCKOFF; *Phosphorus uptake by bacteriophage and ultraviolet irradiated bacteria*, by LOUIS LABAW, VERNON MOSLEY and RALPH WYCKOFF. Vol. II, n° 4, 1951 : *The electron microscopy of onion root tip cells*, by GEORGE ROZSA and RALPH WYCKOFF. Suppl. 3, 1955 : *On the structure of macromolecular crystals*, by RALPH WYCKOFF and LOUIS LABAW; 4 extraits 24 cm.

Presse médicale, n° 82, 1950 : *Les bactériophages et les virus en microscopie électronique tels qu'ils apparaissent sur coupes minces de tissus contaminés*, par RALPH WYCKOFF; 1 extrait 35 cm.

Research, vol. 4, 1951 : *Electron microscopy of insect viruses*, by KENNETH SMITH and RALPH WYCKOFF; 1 extrait 25 cm.

American Journal of Botany, vol. 38, n° 5, 1951 : *The sedimentation rate of potato Yellow-Dwarf virus*, by M. BRAKKE, L. BLACK and RALPH WYCKOFF; 1 extrait 26 cm.

Advances in protein chemistry, vol. VI, 1951 : *The electron microscopy of macromolecules*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 22,5 cm.

American scientist, vol. 39, n° 4, 1951 : *Visualizing macromolecules and viruses*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 23,5 cm.

Science in Progress, Seventh Series : VI. *The macromolecular structure of biological materials*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 23,5 cm.

Faraday Society, 1951, n° 11 : *The fine structure of protoplams in healthy and virus-diseased cells*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 25 cm.

Physics Today, vol. 5, n° 10, 1952 : *Cristallography*, by RALPH WYCKOFF, 1 extrait 26,5cm.

Congrès de microscopie électronique, 1952 : *L'observation des virus dans les coupes minces des tissus*, par RALPH WYCKOFF; 1 extrait 24 cm.

Zeitschrift für Zellforschung, Bd. 38, 1953 : *The electron microscopy of vaccinia-diseased tissues*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 23 cm.

Electron microscopic evidence on virus proliferation, by RALPH WYCKOFF. Roma, Istituto superiore di sanita, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Parasitology, vol. 42, n°s 3 et 4, 1953 : *Polyhedral virus diseases affecting the larvæ of the privet hawk moth* (Sphinx Ligustri), by KENNETH SMITH, RALPH WYCKOFF and N. XEROS; 1 extrait 25,5 cm.

The Royal Institution of Great Britain. Weekly evening meeting, 1953 : *The electron microscope in biology*, by STANLEY ROBSON and RALPH WYCKOFF; 1 extrait 21,5 cm.

British Journal of applied physics, vol. 5, 1954 : *Some thoughts on the future of natural science, with illustrations from the growth of X-Ray diffraction work in the United States*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 27 cm.

Annales de l'Institut Pasteur. Tome 89, 1955 : *Recherches sur l'ultrastructure des corps de Negri examinés au microscope électronique*, par ODILE CROISSANT, PIERRE LÉPINE et RALPH WYCKOFF. Tome 90, 1956 : *Étude morphologique de la cellule poliomyélitique au stade initial de l'infection*, par PIERRE LÉPINE, ODILE CROISSANT et RALPH WYCKOFF; *Étude au microscope électronique des lésions névraxiques intracellulaires causées par le virus herpétique*, par RALPH WYCKOFF, ODILE CROISSANT et PIERRE LÉPINE. Tome 94, 1958 : *Sur le développement du virus vaccinal*, par ODILE CROISSANT, PIERRE LÉPINE et RALPH WYCKOFF. Paris, Masson; 4 fasc. 23,5 cm.

Introduction to symposium on sub-microscopic organization of cytoplasm, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 24 cm.

Proceeding of the Royal Society, vol. 144, série B, 1956 : *The motor-neuron surface*, by RALPH WYCKOFF, J. Z. YOUNG; 1 extrait 25 cm.

Utilisation des répliques de carbone pour enregistrer l'ordre moléculaire dans les cristaux macromoléculaires, par RALPH WYCKOFF. Extrait des comptes rendus du colloque du

C. N. R. S. « Les techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire », Toulouse, avril 1955; 1 extrait 24 cm.

Journal of the Royal microscopical society, 1955, XX 1 : *Carbon surface replicas for electron microscopy and electron diffraction*, by DAVID SCOTT and RALPH WYCKOFF; 1 extrait 24,5 cm.

Viruses and macromolecules studied with the electron microscope and ultracentrifuge, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait multicopié 28 cm.

Koninkl. Nederl. Akademie van Wetenschappen, série B, vol. 59, n° 2, 1956 : *The electron microscopy of protein crystals*, by LOUIS LABAW and RALPH WYCKOFF; n° 5, 1956 : *The electron microscopy of minute crystalline detail*, by LOUIS LABAW and RALPH WYCKOFF; 2 extraits 26 cm.

Archives of biochemistry and biophysics, vol. 67, n° 1, 1957 : *The structure of southern bean mosaic virus protein crystals*, by LOUIS LABAW and RALPH WYCKOFF; 1 extrait 23 cm.

Bulletin de microscopie appliquée, 2e série, t. 7, n° 1, 1957 : *La structure des cristaux macro-moléculaires au microscope électronique*, par RALPH WYCKOFF; 1 extrait 24 cm.

Yale scientific magazine, vol. XXXI, n° 7, 1957 : *Electron Microscopy*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 28 cm.

Observations at high resolution on several indanthrene dyes, by RALPH WYCKOFF and L. LABAW. Extrait de *Vierter Internationaler Kongress für Elektronenmikroskopie*, Berlin, 10-17 septembre 1958; 1 extrait 27 cm.

Ultrastructure Research. Vol. 2, 1958 : *The electron microscopy of tobacco necrosis virus crystals*, by L. LABAW and RALPH WYCKOFF. Vol. 8, 1963 : *X.Ray study of human aortas*, by RALPH WYCKOFF and ODILE CROISSANT. Vol. 11, 1964 : *Collagen in fossil teeth and Bones*, by JOHN SHACKLEFORD and RALPH WYCKOFF; 3 extraits 23,5 cm.

Optical methods in cytology, by RALPH WYCKOFF, in *The Cell*, vol. 1, Academic Press, 1959; 1 extrait 21,5 cm.

Methods in geochemistry, by A. SMALES and L. WAGER, in *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, 1961; 1 extrait 26,5 cm.

Northwest Review, vol. 5, n° 3, 1962 : *The altered pattern of graduate training in science*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 22,5 cm.

Journal of applied Physics, vol. 33, n° 12, 1962 : *X-Ray fluorescent Yields from several light elements*, by F. DAVIDSON and RALPH WYCKOFF; 1 extrait 26,5 cm.

W. T. Astbury, 1898-1961, *F. R. S.*, by RALPH WYCKOFF, in *Bioch. Bioph. Acta*, s. d.; 1 feuille 24 cm.

The electron microscope in research on proteins, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 22,5 cm.

P. P. Ewald, Fifty Years of X-Ray diffraction, chap. 13 : *Problems of biochemical structures*, by RALPH WYCKOFF; 1 extrait 24 cm.

Norelco Reporter. Vol. IV, n° 4, s. d. : *The electron microscope in crystallography*, by RALPH WYCKOFF. Vol. X, n° 4, 1963 : *The probe analysis of non-conducting samples*, by RALPH WYCKOFF, RICHARD LAIDLEY and VICTOR HOFFMANN; 2 extraits 28 cm.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., t. LXXXVII, 1964 : *Application de méthodes physico-chimiques à l'étude des fossiles*, par RALPH WYCKOFF; 1 extrait 27 cm.

Proteins from Rancho La Brea Fossils, by RALPH WYCKOFF, in *Science and History alliance Quartely*, vol. 2, n° 4, 1964. Los-Angeles; 1 extrait 29 cm.

Travaux et Recherches mathématiques. 10. *Catégories et structures*, par CHARLES EHRESMANN. Paris, Dunod, 1965; 1 vol. 25 cm.

Contribution à l'étude du genre Treponema : structures anatomique et antigénique, par JACQUES PILLOT. Thèse. Lons-le-Saunier, Imprimerie Maurice Declume, 1965; 1 fasc 24 cm.

Mécanique. I. *Corps rigides*, par MAURICE ROY. Paris, Dunod, 1965; 1 vol. 25 cm.

Endocrinologia. Glandelor salevare, de I. PARHON, A. BABES si I. PETREA. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

Elemente de microscopie electronica, de I. PETREA si B. LITVAC. Lito. Institutul de Medicina, Timisoara, 1962; 1 fasc. 29,5 cm.

Studiu asupra modificarilor organelor la animalele tratate cu reziduuri de urina ce se folosesc in industria foliculinei, de A. BABES, F. ISTRATI si I. PETREA, in *Studii si cercetari de endocrinologie*, t. VI, nos 1-2, 1955; 1 fasc. 24 cm.

Acta Unio internationalis contra Cancrun. 1957 : *The action exercised by the thymus and several neurotropic substances in experimental cancer*, by C. I. Parhon, A. Babes and I. Petrea (photographie). 1962, nos 1-2 : *Oncotropic hypophysis and experimental tumorigenesis of thyroid and hypophysis*, de St. M. Milcu and I. Petrea. 1964, vol. XX, nos 6-7 : *Researches on the synthesis of some new hormonocytostatic compounds, and on the effect of these substances in the experimental cancer*, by S. Milcu, H. Zimel and I. Petrea (photocopie); *Endogenesis, endocrine function, microscopic structure and ultrastructure of some glandular tumors*, by I. Petrea and H. Zimel; 4 tirages à part 23,5 cm.

La Presse médicale, 1958 : *L'antitumorogramme d'un carcinome mammaire infiltré hétéro-transplanté*, par C. I. Parhon et I. Petrea; 1 photocopie 12 cm.

Studii si cercetari de endocrinologie. 2, 1957 : *Asupra unui caz de ovarita urliana*, de A. Danila-Muster. 3, 1957 : *Observatii asupra morfologiei microscopice a epifizei umane în rapport cu virsta*, de C. I. Parhon, D. Postelnicu, V. Sâhleanu si I. Petrea. 2, 1960 : *Date privind modificarile functiei tiroidiene dupa administrare de cortizon*, de I. Negoescu, C. Petrescu, Fl. Cocu si I. Petrea. 3-4, 1960 : *Asupra unor tumori hipofizare produse experimental*, de St. M. Milcu si I. Petrea. 5, 1962 : *Ultrastructura epifizei dupa castrare si dupa administrarea hormonilor sexuali*, de St. M. Milcu, I. Petrea, V. Sâhleanu si Ruxandra Holban. 5, 1962 : *Elemente de ultrastructura celulara (Probleme generale si aplicatii în endocrinologie)*, de I. Petrea. 1, 1964 : *Citologia optica si electronica a antero-hipofizei sub unele influente hormonale*, de I. Petrea. 2, 1964 : *Ultrastructura epifizei dupa administrarea hormonilor sexuali la sobolani castrati si hipofizectomizati*, de I. Petrea si A. Hillebrand. 6, 1964 : *Microscopia de fluorescent a pe frotiuri si sectiuni în tumorigeneza experimentala a tiroidei si hipofizei*, de I. Petrea si S. Andrei. 1, 1965 : *Cercetari în cancerogeneza experimentala a tiroidei*, de I. Petrea. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne; 10 fasc. 24 cm.

Probleme de morfopatologie. Vol. I, 1960 : *Cercetari experimentale asupra cancerului tiroidian*, de St. M. Milcu si I. Petrea. Vol. II, 1962 : *Contributii experimentale la studiul morfogenerei si propagarii renale a endo-mezotelio-sarcomului peritoneal*, de I. Petrea. Editura Academiei republicii populare romîne; 2 fasc. 24 cm.

Glanda pineala la microscopul electronic si natura secretorie a celulelor sale, de St. M. Milcu si I. Petrea, in *Comunicarile Academiei republicii populare romîne*, t. XI, no 9, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Biologické Prace, VII/8, 1961 : *Tumorigenèse de certaines glandes endocrines et l'hypophyse oncotrope*, par I. Petrea; 1 fasc. 24 cm.

Neoplasma, vol. 9, no 4, 1962 : *Aurel A. Babes* (1886-1961), by I. Petrea; 1 feuille 24 cm.

Étude au microscope électronique de l'action de l'(hydroxy-2 éthyl)-1 méthyl-2 nitro-5 imidazole sur l'infrastructure de Trichomonas vaginalis, par A. Perju, I. Petrea et V. Toader; 1 fasc. 24 cm.

Dermato-Venerologia, Vol. VIII, Nr 5, 1963 : *Microscopia electronica a flagelatului* Trichomonas vaginalis *Donné*, de A. Perju et I. Petrea; 1 extrait 23,5 cm.

Oncologia si Radiologia, vol. III, no 1, 1964 : *Ultrastructura unor tumori endocrine experimentale*, de St. M. Milcu, I. Petrea si H. Zimel; 1 extrait 23,5 cm.

Some aspects of the endocrinosecretory cytodynamic in the pineal gland at the electron microscope, de S. M. Milcu and I. Petrea. Prague, House of the Czechoslovak Academy of Sciences, 1964; 1 feuille 24 cm (photocopie).

Revue roumaine d'endocrinologie. Tome 1, no 1, 1964 : *I^{131} dynamics in normal thyroid cells and under experimental influences, investigated by electron microscopic autoradiography*, by S. M. Milcu and I. Petrea. Tome 1, no 2, 1964 : *Electron microscopic studies on the secretory cytodynamics of the pineal gland. Epiphysis-Hypophysis-Gonadic Correlations*, by S. M. Milcu and I. Petrea. Tome 1, no 3, 1964 : *Contributions à la cytologie optique et électronique de l'hypophyse sous l'action de certaines influences endocriniennes*, par I. Petrea. Tome 2, no 1, 1965 : *Problems of experimental hypophyseal carcinogenesis*, by I. Petrea. Tome 2, no 2, 1965 : *Research work on experimental cancerogenesis of thyroid gland*, by I. Petrea. Éditions de l'Académie de la République populaire roumaine; 5 fasc. 23,5 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE BOOLÉIENNE. — *Minimisation des fonctions à seuil équipondérées.*
Note (*) de Mme **Eva Maria Banerjea**, transmise par M. Jean Villat.

Après mise en équation, on établit l'expression générale du nombre des éléments nécessaires pour la réalisation d'une fonction à seuil équipondérée, décomposée suivant une loi régulière. On montre ensuite que le nombre des éléments ne varie pas en adoptant une décomposition aléatoire limitée. Finalement, on démontre qu'on obtient, par cette décomposition, les fonctions ayant le minimum d'éléments, vu les hypothèses de départ.

1. Soit $f_q^{(l)}$ la fonction à seuil équipondérée de $C_q^{(l)}$ produits, dont chacun comporte l parmi q variables booléiennes. Soit $g_q^{(l)}$ la fonction duale de $f_q^{(l)}$; on a

$$f_q^{(l)} = g_q^{(q-l+1)}. \tag{1}$$

Le nombre d'éléments logiques est le même dans ces représentations, puisqu'on a

$$l C_q^l = (q - l + 1)\, C_q^{(q-l+1)}. \tag{2}$$

Les fonctions f et g peuvent être décomposées de la manière suivante :

$$f_q^{(l)}(a_1, \ldots, a_q) = \bigcup_{r=0}^{l} \left[f_s^{(r)}(a_1, \ldots, a_s) \bigcap f_{q-s}^{(l-r)}(a_{s+1}, \ldots, a_q) \right], \tag{3a}$$

$$g_q^{(l)}(a_1, \ldots, a_q) = \bigcap_{r=0}^{l} \left[g_s^{(r)}(a_1, \ldots, a_s) \bigcap g_{q-s}^{(l-r)}(a_{s+1}, \ldots, a_q) \right], \tag{3b}$$

avec les conditions $f_q^{(0)} = 1$, $g_q^{(0)} = 0$.

Les fonctions figurant dans la partie droite des équations (3) peuvent à leur tour être décomposées, et ainsi de suite.

2. Soit $X_q^{(l)}$ le nombre des éléments nécessaires pour réaliser $f_q^{(l)}$, on a, suivant (1) et (2),

$$X_q^{(l)} = X_q^{(q-l+1)}. \tag{4}$$

En vertu de (3a), on a, pour $l - 1 \leqq s \leqq q - l + 1$,

$$X_q^{(l)} = \sum_{r=0}^{l} (X_s^{(r)} + X_{q-s}^{(r)}) = X_q^{(l-1)} + X_{q-s}^{(l)} + X_s^{(l)}, \tag{5}$$

avec

$$X_q^{(0)} = 0, \quad X_q^{(1)} = q.$$

3. *Décomposition régulière.* — Faisons dans (5), $s=q/2$ pour q pair et $s=(q+1)/2$ pour q impair, on obtient

$$(6)\qquad X^{(l)}_{p.2^{n+1}+t}=\sum_{r=0}^{l} C^{n}_{l-r+n}[tX^{(r)}_{p+1}+(2^{n+1}-t)\,X^{(r)}_{p}],$$

avec

$$l-1\leqq p\leqq 2l-3 \qquad \text{et} \qquad 0\leqq t\leqq 2^{n+1}.$$

Pour $l=2$ et 3, on a

$$\left.\begin{aligned}
&(7a)\qquad X^{(2)}_{2^n+t}=n.2^n+t\,(n+2)\\
&(7b)\qquad X^{(3)}_{2^{n+1}+t}=n\,(n+3).2^n+\frac{t}{2}\,(n+1)\,(n+6)\\
&(7c)\qquad X^{(3)}_{3.2^n+t}=(3n^2+13n+6).2^{n-1}+\frac{t}{2}\,(n+2)\,(n+5)
\end{aligned}\right\}\ 0\leqq t\leqq 2^n.$$

Pour des valeurs supérieures de l, les expressions deviennent plus compliquées.

4. *Décomposition aléatoire limitée.* — Une décomposition aléatoire, limitée dans une plage de 2^n, conduit au même résultat que la décomposition régulière.

En remplaçant q et s, définis par

$$(8)\qquad \left\{\begin{aligned} q&=p.2^{n+1}+t\\ s&=p.2^n+\varepsilon\end{aligned}\right\}\ 0\leqq t\leqq 2^{n+1},\qquad 0\leqq \begin{matrix}\varepsilon\\ t-\varepsilon\end{matrix}\leqq 2^n,$$

dans (5), on retrouve (6). Notons que, pour $t=0$, on a $\varepsilon=0$. Dans ce cas, la décomposition optimale est unique.

5. *Recherche du minimum.* — En utilisant la *programmation dynamique* [(1), (2)] l'équation (5) peut s'écrire

$$X^{(l)}_{q}(S)=\sum_{r=0}^{l}\operatorname{Min}[X^{(r)}_{S}]+\operatorname{Min}[X^{(r)}_{q-s}]=X^{(l-1)}_{q}(S)+\operatorname{Min}[X^{(l)}_{S}]+\operatorname{Min}[X^{(l)}_{q-S}],$$

avec $l-1\leqq S\leqq q-l+1$.

Conformément aux relations (7), (9) nous avons calculé numériquement les $X^{(l)}_{q}(S)$ pour $l=2$ et 3 et $q\leqq 12$ et constaté que, dans ce cas, la décomposition suivant (8) donne bien le minimum.

Pour la démonstration dans le cas général, posons

$$\left.\begin{aligned} q&=\nu.2^n+t\\ S&=p.2^n+\varepsilon\end{aligned}\right\}\ 0\leqq \begin{matrix}\varepsilon\\ t-\varepsilon\end{matrix}\leqq 2^n,\qquad \nu>p.$$

Après avoir remplacé q et S par leurs valeurs dans (5) et annulé la dérivée de $X^{(l)}_{q}$ par rapport à ε, on trouve $\nu=2p$, ce qui revient à dire que le minimum correspond, dans le cas général, à la décomposition aléatoire

limitée suivant (8). Notons que si l'on a, dans (10), $-2^n \leqq t - \varepsilon \leqq 0$, il suffit de poser $t' = t + 2^n$ et $\varphi' = \varphi - 1$ et l'on est ramené au cas précédent.

Les résultats améliorent ceux de MM. Lupanov [3] et Hansel [4], puisqu'ils atteignent l'optimum.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) BELLMAN, *Dynamic programming*, Princeton, 1957.
(2) R. FAURE, *Annales de la Fac. Sc. de l'Un. de Clermont*, n° 8, Math., 2e fasc., 1962.
(3) O. B. LUPANOV, *Soviet Physics Dokl.*, 7, n° 6, décembre 1962.
(4) G. HANSEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6037.

(*Institut Blaise Pascal*, 23, *rue du Maroc, Paris*, 19e.)

TOPOLOGIE GÉNÉRALE. — *Espaces de formes affines.*
Note (*) de M. **Robert Bantegnie**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On considère le quotient par le groupe affine de l'espace des parties compactes de dimension affine maximale d'un espace euclidien de dimension finie. On prouve que cet espace de formes est compact et muni d'une métrique canonique. On généralise au quotient par le groupe affine d'espaces décrits par certaines familles finies de compacts.

1. Comme l'on sait, le groupe affine opère continûment sur l'espace (muni de la métrique classique de Hausdorff) des parties compactes non vides de R^n; il opère aussi sur le sous-espace des parties compactes de dimension affine maximale, et sur le sous-espace des corps convexes.

Théorème 1. — *Sur l'espace des parties compactes de dimension affine maximale d'un espace* R^n, *il existe une métrique invariante par le groupe affine, topologiquement équivalente à celle de Hausdorff; l'espace des orbites est compact et possède une métrique canoniquement déduite de la précédente.*

Ceci se généralise : G désignant le groupe affine de l'espace R^n, et s un entier strictement positif, notons G_s le produit fibré de s exemplaires de G au-dessus du groupe linéaire associé; soit M_s l'espace des s-uples de parties compactes non vides de R^n dont la somme (vectorielle) est de dimension affine maximale. Le groupe G_s opère continûment sur l'espace M_s, muni de la topologie induite par celle du produit où il est plongé. Voici l'énoncé plus général :

Théorème 2. — *L'espace* M_s *possède une métrique invariante par le groupe* G_s, *et induisant la topologie naturelle; l'espace des orbites* M_s/G_s *est compact et possède une métrique canoniquement déduite de la précédente.*

Dans le cas des parties convexes un énoncé analogue au théorème 2 a été prouvé par Shephard [3]; la métrique que nous construisons prolonge la sienne.

L'assertion de compacité du théorème 1 vient d'être prouvée par R. J. Webster [4] par une méthode indirecte. Il prouve que l'espace des formes compactes affines peut être muni d'une métrique le rendant compact et que la topologie associée à cette métrique coïncide avec la topologie quotient sur le sous-espace des formes de dimension maximale. C'est de là qu'il déduit le résultat indiqué.

Notre méthode a fait l'objet d'un exposé au Séminaire de Lille [1].

2. Si un groupe topologique séparé opère continûment sur un espace localement compact non vide, on sait [2] que les conditions suivantes entraînent, lorsqu'elles sont simultanément vérifiées, que l'espace des orbites est compact.

(I) Pour tout compact de l'espace, les éléments du groupe qui le transforment en une partie non disjointe forment un compact.

(II) Il existe un compact de l'espace dont les transformés couvrent l'espace.

De plus, si l'espace est muni d'une métrique invariante par le groupe, en associant à tout couple de points de l'espace la borne inférieure des distances d'un transformé quelconque du premier à un transformé quelconque du second, on définit sur l'espace des orbites un écart qui est une distance si (I) est vérifié, et qui définit l'unique structure uniforme si (II) est aussi vérifié. Empruntons encore à ([2]) le lemme suivant :

LEMME 1. — *Les conditions* (I) *et* (II) *sont vraies pour un espace localement compact si elles sont vraies pour l'image de celui-ci par une application propre compatible avec l'opération du groupe.*

LEMME 2. — *Si un groupe opère continûment dans un espace, une image du groupe opère continûment dans l'espace des orbites du noyau; si ce dernier espace est séparé, les conditions* (I) *et* (II) *y sont vérifiées pour l'opération de l'image si elles le sont pour l'opération initiale.*

La preuve est banale.

3. Désignons par G_0 le groupe linéaire associé à G, et par T son sous-groupe des translations; le groupe G_s est produit semi-direct topologique du groupe T^s et du groupe G_0. Soit N_s l'espace des orbites M_s/T^s; les espaces d'orbites N_s/G_0 et M_s/G_s sont canoniquement isomorphes. Pour prouver l'assertion de compacité du théorème 2, il suffit de vérifier que l'espace N_s est séparé et localement compact et que l'opération du groupe G_0 sur cet espace vérifie les conditions (I) et (II). Comme l'application qui associe à un élément de l'espace M_s sa somme induit une application propre de l'espace N_s sur l'espace N_1, le lemme 1 nous ramène au cas $s = 1$. D'après le lemme 2, il suffit alors de vérifier que l'opération du groupe G sur l'espace M_1 vérifie les conditions (I) et (II). Remarquons maintenant que l'application qui, à chaque compact de l'espace R^n, associe son enveloppe convexe est propre, de sorte que le lemme 1 nous ramène à vérifier les conditions (I) et (II) pour l'opération du groupe affine sur les corps convexes; ce qui est fait dans ([2]).

4. Pour achever la preuve du théorème 2, il suffit de construire sur l'espace M_s une métrique invariante par le groupe G_s et induisant la topologie naturelle.

Pour un élément A de l'espace M_s de composantes A_i ($i = 1, \ldots, s$), désignons par A^{II} l'élément de l'espace M_s ayant pour composantes d'ordre i l'enveloppe convexe de A_i et par DA l'ensemble différence de la somme des A_i.

On définit sur l'espace M_s une métrique ayant les propriétés voulues en posant pour tout couple (A, B) d'éléments de cet espace,

$$d(A, B) = \operatorname{Log}(1 + 2s\eta(A, B)),$$

où $\eta(A, B)$ est défini par

$$\eta(A, B) = \inf \eta \quad (\eta \geqq 0), \qquad B_i \subset A_i + \eta DA^{II}, \qquad A_i \subset B_i + \eta DB^{II} \quad (i = 1, \ldots, s).$$

La preuve que l'application d définit une métrique suit ([3]) et utilise les relations

$$DA^{II} = (DA)^{II}, \qquad D(DA^{II}) = 2DA^{II}.$$

L'équivalence de la topologie induite par cette métrique et de la topologie naturelle résulte de l'existence pour un corps convexe d'une boule inscrite et d'une boule circonscrite.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) R. Bantegnie, *Espaces de formes affines* (*Séminaire d'Algèbre et Théorie des Nombres*, Lille, 26 novembre 1964).
([2]) J. P. Benzecri, *Bull. Soc. math. Fr.*, 88, 1960, p. 229-332.
([3]) G. C. Shephard, *Mathematika*, 7, 1960, p. 125-138.
([4]) R. J. Webster, *J. London Math. Soc.*, 40, 1965, p. 425-432.

(*Institut de Mathématiques,*
13, *place Philippe-Lebon, Lille, Nord.*)

TOPOLOGIE PROJECTIVE — *Construction par « petite variation » de courbes algébriques irréductibles ou réductibles sur une surface algébrique irréductible.* Note (*) de M. **Bellino Antonio Rosina**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans cette Note je vais démontrer le théorème suivant :

Théorème. — *Soit* $\Gamma_n^p\left(\equiv\sum_1^h{}_s\Gamma_{n_s}^{p_s}\right)$ *une courbe algébrique gauche d'ordre* $n\left(\equiv\sum_1^h{}_s n_s\right)$ *et de genre* $p\left(\equiv\sum_1^h{}_s p_s+i-h+1\right.$, *i étant le nombre des points d'intersection des courbes* $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ *entre elles*$\left.\right)$ *appartenant à une même surface algébrique irréductible* F_m *d'ordre m, et* i_s *est le nombre des points de connexion d'une* $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ *de* Γ_n^p.

Alors, en partant de la courbe Γ_n^p *et en la soumettant à l'opération de « petite variation » sur* F_m, *sous la condition*

$$i_s \leq mn_s - 4n_s - p_s + 1, \tag{1}$$

on obtient une courbe algébrique gauche réductible C_n^p, *de l'ordre et du genre de la courbe* Γ_n^p *donnée et pour laquelle la* $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ *est encore une composante.*

Soit donc $\Phi_{m'}$ une surface algébrique d'ordre $m'(\gtreqless m)$ qui passe elle aussi par la Γ_n^p et qui n'a pas la F_m pour composante dans le cas $m'>m$. Les surfaces F_m et $\Phi_{m'}$ se coupent alors selon Γ_n^p et selon une courbe complémentaire $\Gamma_{mm'-n}^{p'}$ d'ordre $mm'-n$ et de genre $p'[=2p+(mm'-2p)(m+m'-4)/2]$, courbe irréductible ou réductible, mais qui, dans ce dernier cas, n'a pas de parties communes avec la Γ_n^p.

On obtient donc

$$F_m\Phi_{m'}=\Gamma_n^p+\Gamma_{mm'-n}^{p'}.$$

Cela posé, pour m' suffisamment haut, il existera une surface algébrique $\Psi_{m'}$ d'ordre m', irréductible ou non, qui passe par la $\Gamma_{mm'-n}^{p'}$ n'ayant pas de parties communes avec la $\Phi_{m'}$ et n'ayant pas comme composante la F_m si l'on a $m'>m$, et, en général, ne passant par aucune composante de Γ_n^p.

Alors la surface $\Sigma_{m'}$, d'ordre m', du faisceau

$$\Phi_{m'}+\lambda\Psi_{m'}=0 \tag{2}$$

qu'on obtient pour des valeurs assez petites de λ, coupera la surface F_m selon la courbe $\Gamma_{mm'-n}^{p'}$ et selon une autre courbe algébrique C_n^p, en général

irréductible et voisine de la courbe $\Gamma_n^p\left(\equiv\sum_{1}^{h}{}_s\Gamma_{n_s}^{p_s}\right)$, c'est-à-dire :

$$F_m\Sigma_{m'}=C_n^p+\Gamma_{mm'-n}^{p'}. \tag{3}$$

2. Cela posé, en observant que $(m+m'-4)\,n_s-2p_s+2$ est le nombre des points d'intersection de $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ avec la partie restante de la courbe composée $\Gamma_n^p+\Gamma_{mm'-n}^{p'}$ et que, en vertu de l'hypothèse donnée, i_s est le nombre des points d'intersection de $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ avec la partie restante de la seule Γ_n^p, on obtient que $(m+m'-4)\,n_s-2p_s-i_s+2$ est le nombre des points d'intersection de $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ avec la courbe $\Gamma_{mm'-p}^{p'}$ [1] et, par conséquent, avec la surface $\Psi_{m'}$ (laquelle passe par la $\Gamma_{mm'-n}^{p'}$).

Mais ce nombre, en vertu de (1), résulte supérieur ou égal à la postulation de la courbe $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ quant à la surface $\Psi_{m'}$ et alors la courbe appartient à cette surface [2].

On peut observer encore que la courbe $\Gamma_{n_s}^{p_s}$, appartenant aux deux surfaces $\Phi_{m'}$ et $\Psi_{m'}$, appartiendra aussi à n'importe quelle surface $\Sigma_{m'}$ du faisceau d'équation (2) et, comme conséquence de la relation (3), à l'intersection des deux surfaces F_m et $\Sigma_{m'}$.

Toujours en vertu de la relation (3), puisque la courbe $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ ne fait pas partie de la $\Gamma_{mm'-n}^{p'}$, elle est une composante de la C_n^p, laquelle se compose donc, de la $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ et d'une courbe complémentaire d'ordre $n-n_s$.

3. Au contraire, supposons que $i_s(=mn_s-4n_s-p_s+1)$, nombre des points d'intersection de la composante $\Gamma_{n_s}^{p_s}$ avec ses courbes complémentaires dans la Γ_n^p, soit supérieur à la valeur maximale que l'expression $mn_s-4n_s-p_s+1$ prend en correspondance de n'importe quelle valeur de s prise dans l'intervalle $(0, h)$, ou bien, supposons que soit vraie la relation

$$i_s>(m-4)\,n_s-p_s+1. \tag{4}$$

En ce cas, comme conséquence, on obtient que, *en partant d'une courbe algébrique réductible* $\Gamma_n^p\left(\equiv\sum_{1}^{h}{}_s\Gamma_{n_s}^{p_s}\right)$ *placée sur une surface algébrique irréductible* F_m *et en la soumettant à l'opération de « petite variation » sur cette surface, on obtient une courbe gauche irréductible du même ordre et genre du même que ceux de la courbe* Γ_n^p *donnée.*

4. En posant dans la relation (4) successivement $m=1$, $m=2$, $m=3$ et en considérant que $i_s\geq 1$, $n_s\geq 1$ et $p_s\geq 0$ pour n'importe quelle valeur de $s(1\leq s\leq h)$, on trouve des relations vraies en tous cas, et par conséquent :

Si une courbe algébrique réductible $\Gamma_n^p\left(\equiv\sum_{1}^{h}{}_s\Gamma_{n_s}^{p_s}\right)$ *est placée sur un plan, ou sur une surface irréductible du second ordre, ou sur une surface irréductible du troisième ordre et sur la surface, sur laquelle la* Γ_n^p *est placée, on la soumet*

à l'opération de « petite variation », on trouve toujours une courbe algébrique C_n^p *irréductible des mêmes ordre et genre que ceux de la courbe donnée.*

5. En général, en observant que nécessairement $i_s \geq 1$ et que dans (4) on peut avoir $(m-4)n_s - p_s \lesseqgtr 0$, on obtiendra les deux cas d'irréductibilité suivants :

$$(a) \qquad \begin{cases} p_s > (m-4)\,n_s, \\ i_s \geq 1; \end{cases}$$

$$(b) \qquad \begin{cases} p_s \leq (m-4)\,n_s, \\ i_s \geq 2, \end{cases}$$

et alors on peut dire que :

En partant d'une courbe algébrique réductible $\Gamma_n^p \left(\equiv \sum_1^h {}_s \Gamma_{n_s}^{p_s}\right)$ *placée sur une surface algébrique irréductible d'ordre* $m\,(\geq 4)$ *et en la soumettant à l'opération de « petite variation », on trouve une courbe algébrique* IRRÉDUCTIBLE C_n^p *seulement si les composantes de la courbe* Γ_n^p *donnée sont de genre* $p_s > (m-4)\,n_s$ (i_s quelconque ≥ 1) *ou, si* $p_s \leq (m-4)\,n_s$, *on a* $i_s \geq 2$.

6. Particulièrement, en posant dans les relations a et b, $m = 4$, on trouve tout de suite que :

En partant d'une courbe algébrique réductible $\Gamma_n \left(\equiv \sum_1^h {}_s \Gamma_{n_s}^{p_s}\right)$ *placée sur une surface algébrique irréductible du quatrième ordre et en la soumettant à l'opération de « petite variation », on trouve une courbe algébrique* IRRÉDUCTIBLE C_n^p *seulement si les composantes de la courbe* Γ_n^p *donnée sont de genre* $p_s \geq 1$ (i_s quelconque ≥ 1) *ou, si le genre est* $p_s = 0$, *on a* $i_s \geq 2$.

7. Enfin, en posant dans les mêmes relations a et b, $m = 5$, on trouve que :

En partant d'une courbe algébrique réductible $\Gamma_n^p \left(\equiv \sum_1^h {}_s \Gamma_{n_s}^{p_s}\right)$ *placée sur une surface algébrique irréductible du cinquième ordre et en la soumettant à l'opération de « petite variation » on trouve une courbe algébrique* IRRÉDUCTIBLE C_n^p *si les composantes de la courbe* Γ_n^p *donnée sont de genre* $p_s > n_s$ (i_s quelconque ≥ 1) *ou, si le genre est* $p_s \leq n_s$, *on a* $i_s \geq 2$.

On procède d'une manière analogue pour chaque courbe placée sur une surface d'ordre supérieur au cinquième.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) F. ENRIQUES et O. CHISINI, *Lezioni sulla teoria geometrica delle equazioni e delle funzioni algebriche*, III, 1924, p. 532, Zanichelli, Bologna.

([2]) *Loc. cit.*, p. 537.

(22, *via Terranova, Ferrara, Italia.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Distributions quasi homogènes. Généralisations des intégrales singulières et du calcul symbolique de Calderon-Zygmund.* Note (*) de M. **Paul Krée**, présentée par M. Jean Leray.

Définition et étude des distributions quasi homogènes et de leurs transformées de Fourier. Application aux solutions élémentaires. Définition et étude d'une classe d'intégrales singulières contenant les intégrales singulières de Calderon-Zygmund. Application au calcul symbolique. Ces résultats feront l'objet de publications ultérieures.

Considérons les groupes $X = \mathbf{R}^n_x$ et $\Xi = R^n_\xi$ ($\overset{\circ}{\Xi}$ désigne le complémentaire de l'origine) mis en dualité par les caractères $e^{2\pi i x\xi}$, avec $x\xi = x_1\xi_1 + \ldots$. A tout système $a = (a_1, \ldots, a_n)$ de n nombres positifs a_i, il correspond sur Ξ la distance $[\xi - \eta] = \sup_i |\xi_i - \eta_i|^{1/a_i}$.

L'extension du théorème de Mihlin annoncée dans la Note ([11]) peut s'exprimer ainsi : Si une fonction $\Phi : \overset{\circ}{\Xi} \to \mathbf{C}$ est telle que pour tout multi-indice de dérivation $l = (l_1, \ldots, l_n)$, avec $l_i \in \{0, 1\}$, $D^l\Phi(\xi)$ est une fonction continue telle que la fonction $[\xi]^{al} |D^l\Phi(\xi)|$ est bornée, alors Φ est un multiplicateur dans $\mathcal{F} L^p$, avec $1 < p < \infty$.

Il en est ainsi si Φ est une fonction $C^\infty : \overset{\circ}{\Xi} \to \mathbf{C}$ telle que $\forall \lambda > 0$, $\forall \xi$, $\Phi(\lambda^{a_1}\xi_1, \ldots) = \Phi(\xi)$.

C'est en cherchant a étudier la transformée de Fourier inverse d'une telle fonction que nous avons été amené aux définitions et aux énoncés que voici :

1. Distributions quasi homogènes. — On se donne une fois pour toutes un système $a = (a_1, \ldots, a_n)$ de n nombres entiers > 0. Certaines propositions énoncées ici sont encore vraies si les a_i sont seulement > 0 [si $a_1 = a_2 = \ldots = a_n$: *voir* ([6])]. Toutes les fonctions ou distributions sont supposées à valeurs complexes.

Définition 1. — *Pour toute distribution* $T \in \mathcal{D}'(X)$ [resp. $\mathcal{D}'(\overset{\circ}{X})$] *et tout* $\lambda > 0$, *notons* T_λ *la distribution sur* X (resp. $\overset{\circ}{X}$) *transportée par le difféomorphisme* $x \to (\lambda^{a_1}x_1, \ldots, \lambda^{a_n}x_n)$.

1. *Pour tout* α *complexe,* $\Phi_\alpha(X)$ [resp. $\Phi_\alpha(\overset{\circ}{X})$] *désigne l'ensemble des distributions* $T \in \mathcal{D}'(X)$ [resp. $\mathcal{D}'(\overset{\circ}{X})$] *qui sont quasi homogènes de degré* α, *c'est-à-dire telles que* $T_\lambda = \lambda^\alpha T$.

2. $F_\alpha(\overset{\circ}{X})$ *désigne l'ensemble des fonctions* C^∞ *sur* $\overset{\circ}{X}$ *qui sont quasi homogènes de degré* α.

3. *Pour tout* $\alpha \in \mathbf{C}$, α' *désignera toujours le nombre tel que* $\alpha + \alpha' + a = 0$.

L'étude de $\Phi_\alpha(\overset{\circ}{X})$ aboutit à la

PROPOSITION 1. — *Soit* γ *une fonction de* $F_1(\mathring{X})$ *à valeurs* > 0. *Soit* Σ *la variété* $\gamma^{-1}(1)$ *et* σ *la forme différentielle sur* $\mathring{X}$:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} a_i x_i d_i x, \qquad \text{avec} \quad d_i x = (-1)^{i-1} dx_1 \wedge \ldots \wedge dx_{i-1} \wedge dx_{i+1} \ldots dx_n.$$

1. *Pour toute* f *de* $F_\alpha(\mathring{X})$, *on peut définir sa restriction* f *à* Σ (ou peut alors mettre des topologies sur $\Phi_\alpha(\mathring{X})$ et $F_\alpha(\mathring{X})$ puisque ces espaces sont naturellement isomorphes à $\mathcal{D}'(\Sigma)$ et $\mathcal{D}(\Sigma)$.

2. *La forme bilinéaire* $\langle f, g \rangle_\sigma$: $\Phi_\alpha(\mathring{X}) \times F_\alpha(\mathring{X}) \to \mathbf{C}$ *définie par*

$$\langle f, g \rangle_\sigma = \int_{\gamma=1} f(y)\, \varphi(y)\, \sigma(y)$$

met en dualité $\Phi_\alpha(\mathring{X})$ *et* $F_\alpha(\mathring{X})$.

3. *Considérant l'application* H_α : $\mathcal{D}(\mathring{X}) \to F_\alpha(\mathring{X})$ *définie par*

$$(H_\alpha \varphi)(x) = \int_0^\infty r^{-\alpha-1} \varphi(r^{a_1} x_1 \ldots)\, dr,$$

alors

$$\langle f, \varphi \rangle_{\mathcal{D}'(\mathring{X}) \times \mathcal{D}(X)} = \langle f, H_{\alpha'} \varphi \rangle_\sigma.$$

Il se pose la question : « quand une distribution $T \in \Phi_\alpha(\mathring{X})$ est-elle prolongeable en une distribution de $\Phi_\alpha(X)$? le prolongement est-il unique ? ». On a alors la

PROPOSITION 2. — *Notons* $N_\alpha(X)$ *le sous-espace de* $\Phi_\alpha(X)$ *formé par les distributions à support l'origine et les fonctions polynomes.*

Alors le prolongement d'une $T \in \Phi_\alpha(\mathring{X})$ *en une* $T \in \Phi_\alpha(X)$ *est possible et est unique si* $\alpha' \notin \mathbf{N} = \{0, 1, 2, \ldots\}$. *Mais si* $\alpha' \in \mathbf{N}$, *ce prolongement est possible si et seulement si* $T \perp N_\alpha(X)$: *le prolongement est alors unique, modulo* $N_{\alpha'}(X)$.

On montre que les distributions quasi homogènes sur X sont tempérées et que $\mathcal{F}$ et $\overline{\mathcal{F}}$ sont deux isomorphismes réciproques de $\Phi_\alpha(X)$ sur $\Phi_{\alpha'}(\Xi)$. On cherche alors l'expression explicite de la transformée de Fourier $\mathcal{F} f$ d'une $f \in \Phi_\alpha(X)$. Comme dans ([6]), on utilise :

— la distribution $f^\gamma \in \Phi_\alpha(X)$, qui a l'origine pour support, nulle si $\alpha' \notin \mathbf{N}$ et qui est définie par :

$$\forall \varphi \in \mathcal{S}(X), \qquad \langle f, \varphi \rangle = \langle f, H_{\alpha'} \varphi \rangle + \langle f^\gamma, \varphi \rangle;$$

— les distributions $\chi_\alpha \in \mathcal{S}'(X)$ qui sont définies (si $\operatorname{Re} \alpha < 0$) comme limite dans $\mathcal{S}'(X)$ des distributions $\chi_{\alpha,\varepsilon}$, avec

$$\chi_{\alpha,\varepsilon}(u) = \int_0^\infty e^{-2\pi i (r^{a_1} u_1 + \ldots) - \varepsilon r} r^{-\alpha-1}\, dr$$

et l'on a la

PROPOSITION 3. — *Pour toute* $f \in \Phi_\alpha(X)$ *et toute* $g \in \Phi_\alpha(\Xi)$ *les transformées de Fourier* $\mathcal{F} f$ *et* $\overline{\mathcal{F}} g$ *sont données par*

$$(\mathcal{F}f)(\xi) = \int_{\gamma=1} \chi_{\alpha'}(x_1\xi_1, \ldots) f(x)\,\sigma(x) + \mathcal{F} f^\gamma(\xi),$$

$$(\overline{\mathcal{F}}g)(x) = \int_{\gamma=1} \chi_{\alpha'}(-x_1\xi_1, \ldots) g(\xi)\,\sigma(\xi) + \overline{\mathcal{F}} f^\gamma(x)$$

(et les dérivations sous le signe d'intégration sont possibles).

Ceci entraîne comme corollaires :

— l'extension suivante de la formule de John ([9]) :

$$\delta(x) = \int_{\gamma=1} \chi_{-|a|}(-x_1\xi_1, \ldots)\,\sigma(\xi);$$

— l'expression suivante [*voir* ([12])] d'une solution élémentaire d'un opérateur différentiel quasi homogène de degré p' :

$$\mathrm{P}(\mathrm{D}) = \sum_{a\alpha=p} a_\alpha \mathrm{D}^\alpha, \qquad \text{avec} \quad a_\alpha \in \mathcal{C} \quad \text{et} \quad \mathrm{D}^\alpha = \left(\frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_1}\right)^{\alpha_1} \ldots;$$

$$\mathrm{E}(x) = \int_{\gamma=1} \chi_m(-x_1\xi_1, \ldots)\,\mathrm{P}(\xi)^{-1}\sigma(\xi), \qquad \text{avec} \quad p = m + |a|.$$

2. UNE CLASSE DE DISTRIBUTIONS *pf* ET *vp*. UNE CLASSE D'INTÉGRALE SINGULIÈRE.

DÉFINITION. — *Soit k une fonction définie sur* $\mathring{X}$ *telle que k est quasi homogène de degré l' ($l \in \mathbf{N}$), de classe C^m ($m \geq 1$) et orthogonale à N_l. Alors les distributions k_ε ($\varepsilon > 0$) définies par ($\varepsilon > 0$)*

$$\langle k_\varepsilon, \varphi \rangle = \int_{[x]>\varepsilon} k(x)\left(\varphi(x) - \sum_{a\nu<l} \frac{\mathrm{D}^\nu\varphi(0)}{\nu!}x^\nu\right)dx$$

tendent lorsque $\varepsilon \to 0$ vers une distribution quasi homogène notée pfk si $l < 0$ et vpk si $l = 0$.

PROPOSITION 4. — [*voir* ([2]) et ([4]) si $a_1 = \ldots = a_n = 1$).

Toutes ces distributions *vpk* définissent des opérateurs de convolutions dans $\mathrm{L}^p(\mathrm{X})$ ($1 < p < \infty$), dans des espaces de fonctions lipschitziennes (convenablement définis).

Cora Sadosky ([13]) a démontré pour ces noyaux des propriétés concernant l'opérateur maximal, la convergence ponctuelle dans $\mathrm{L}^p(\mathrm{X})$, la convolution dans les espaces $\mathrm{T}_u^p(x_0)$ (convenablement généralisés), la convolution dans les L^p avec poids.

3. CALCUL SYMBOLIQUE [*voir* ([3]), ([5]) et ([14]) si $a_1 = \ldots = a_n = 1$).

La théorie L^2 est facile : il suffit dans les exposés 8 et 9 de ([5]) :

— de remplacer $|\xi|$ par $]\xi[= \left(\sum_i \xi_i^{(m/a_i)}\right)^{1/2}$, où m est le plus petit entier tel que pour tout i, $2a_i$ divise m;

— de remplacer « homogène » par « quasi homogène »;

— de supposer qu'un opérateur ρ améliorant envoie pour tout s, H^s dans $H^{s-\rho+2/m \inf a_i}$.

Ceci entraîne l'hypoellipticité des systèmes formellement semi-elliptiques. On peut aussi construire un calcul symbolique précis [(1) et (10)], mais il ne nous semble pas possible de transposer les propriétés liées à l'invariance du symbole par difféomorphisme (15). On peut aussi développer une théorie L^p.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) J. BOKOBZA et A. UNTERBERGER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1612.
(2) A. CALDERÓN et A. ZYGMUND, *Acta Math.*, 88, 1952, p. 85-139.
(3) A. CALDERÓN et A. ZYGMUND, *Amer. J. Math.*, 79, 1957, p. 901-921.
(4) A. CALDERÓN et A. ZYGMUND, *Stud. Math.*, 20, 1961, p. 171-225.
(5) H. CARTAN, Séminaire E. N. S., Paris, 1963-1964.
(6) L. GARDING, *Bull. Soc. Math. France*, 89, 1961, p. 381-428.
(7) HORMANDER *Linear Partial differential operators, Springer*, 1964.
(8) HORMANDER, *Acta. Math.*, 104, 1960, p. 93-140.
(9) FRITZ JOHN, *Plane waves and...*, Interscience, New York, 1955.
(10) J. J. KOHN et L. NIREMBERG, *Comm. appl. math.*, 18, 1965, p. 269-305.
(11) P. KRÉE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4400.
(12) J. LERAY, *Bull. Soc. Math. France*, 87, 1959, p. 81-180.
(13) C. SADOSKY (à paraître dans *Stud. Math.*).
(14) L. SCHWARTZ, Séminaire Fac. Sc. Paris, 1959-1960.
(15) R. T. SEELEY, *Amer. J. Math.*, 81, 1959, p. 658-690.

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e
et *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos-Aires, Peru* 272.)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Cônes des fonctions continues sur un espace compact.* Note (*) de MM. **Nicu Boboc** et **Aurel Cornea**, présentée par M. Paul Montel.

On généralise les critères concernant l'extrémalité des mesures (théorème 1) et l'unicité des mesures extrémales (théorème 2) sur un convexe compact d'un espace vectoriel localement convexe [(1), (3)]. Le théorème 3 affirme que si X est un simplexe [au sens de (4)] et s, t sont deux fonctions concaves continues sur X telles que $-t < s$, alors il existe une fonction affine continue h sur X telle que $-t < h < s$. On donne ainsi la solution d'un problème de H. Bauer concernant les points extrémaux exposés (5).

Soient X un espace compact, $\mathcal{B}$ (resp. $\mathcal{C}$) l'espace de Banach des fonctions bornées (resp. continues) sur X et $\mathcal{S}$ un cône convexe des fonctions continues et bornées sur X tel que : *a.* si $s_1, s_2 \in \mathcal{S}$, alors $\inf(s_1, s_2) \in \mathcal{S}$; *b.* si $x, y \in X, x \neq y$, alors il existe $s, t \in \mathcal{S}$ tels que $s(x)\,t(y) \neq s(y)\,t(x)$; *c.* il existe $s \in \mathcal{S}$, $s > 0$; *d.* il existe $s \in \mathcal{S}$, $s < 0$.

Dans l'ensemble $\mathfrak{M}$ des mesures positives sur X nous désignerons par $\mu \preccurlyeq \nu$ la relation d'ordre $[s \in \mathcal{S} \Rightarrow \mu(s) \leqq \nu(s)]$. Cette relation est inductive. Les éléments minimaux seront nommés *extrémaux* (par rapport à $\mathcal{S}$). Un point $x \in X$ s'appelle *extrémal* si la mesure ε_x est extrémale. Nous désignerons par B la fermeture de l'ensemble des points extrémaux et par $\mathcal{S}^*$ le sous-ensemble de $\mathcal{C}$ tel que $[s \in \mathcal{S}^*, x \in X, \mu \preccurlyeq \varepsilon_x \Rightarrow \mu(s) \leqq s(x)]$. Pour chaque $f \in \mathcal{B}$ nous noterons par Qf la fonction définie par $[Qf(x) = \inf\{s(x) \mid s \in \mathcal{S}, s \geqq f \text{ sur } B\}]$. Évidemment, Qf est supérieurement semi-continue et l'application $f \to Qf$ est un opérateur continu sur $\mathcal{B}$. De même, on a $[\mu \preccurlyeq \nu \Rightarrow \mu(Qf) \leqq \nu(Qf)]$ (1).

Proposition 1. — *Pour chaque fonction g bornée supérieurement semi-continue et pour chaque* $\mu \in \mathfrak{M}$ *il existe* $\nu \in \mathfrak{M}$, $\nu \preccurlyeq \mu$ *tel que* $\mu(Qg) = \nu(g)$, $\nu(X - B) = 0$.

Corollaire. — *Nous avons* $[x \in X \Rightarrow Qg(x) = \inf\{s(x) \mid s \in \mathcal{S}^*, s \geqq f$ *sur* $B\}]$.

Théorème 1. — *Pour une mesure* μ *les relations suivantes sont équivalentes :*

(*a*) μ *est extrémale*; (*b*) $[t \in -\mathcal{S} \Rightarrow \mu(t) = \mu(Qt)]$; (*c*) $[f \in \mathcal{C} \Rightarrow \mu(f) = \mu(Qf)]$;

(*d*) *pour chaque* $f \in \mathcal{C}$ *et* $\varepsilon > 0$ *il existe un compact* $K \subset X$ *et* $s \in \mathcal{S}^*$ *tels que* $\mu(X - K) < \varepsilon$, $s \geqq f$ *sur* X, $s = f$ *sur* K.

(*a*) $\Rightarrow$ (*b*) est une conséquence immédiate de la proposition 1. (*b*) $\Rightarrow$ (*c*). Si $f = s - t$, $s, t \in \mathcal{S}$, on a

$$\mu(f) \leqq \mu(Qf) \leqq \mu(Qs + Q(-t)) = \mu(s) + \mu(-t) = \mu(f).$$

L'implication (*b*) $\Rightarrow$ (*c*) résulte maintenant du fait que $\mathcal{S} - \mathcal{S}$ est dense en $\mathcal{C}$ et que Q est un opérateur continu .(*c*) $\Rightarrow$ (*d*). (*c*) implique l'existence

d'un compact K_1 et d'un $s_1 \in \mathcal{S}_1$ tels que $\mu(X - K_1) < \varepsilon/2$, $f \leqq s_1$ sur X, $s_1 \leqq f + \varepsilon/2$ sur K_1. On peut construire, inductivement, une suite (s_n), $n \geqq 2$, $s_n \in \mathcal{S}$ et une suite (K_n), $n \geqq 2$ des compacts tels que

$$0 \geqq s_n \geqq -\varepsilon/2^{n-1}, \qquad f \leqq s_1 + s_2 + \ldots + s_n \quad \text{sur X},$$
$$f + \varepsilon/2^n \geqq s_1 + s_2 + \ldots + s_n \quad \text{sur } K_n \qquad \text{et} \qquad \mu(X - K_n) < \varepsilon/2^n.$$

La somme s de la série (s_n), $n \geqq 1$ et l'intersection K de la suite (K_n), $n \geqq 1$ jouissent des propriétés énoncées. $(d) \Rightarrow (a)$. (d) implique $\mu(f) = \mu(Qf)$ pour chaque $f \in \mathcal{C}$. Pour $\nu \ll \mu$ nous avons $\nu(f) \leqq \nu(Qf) \leqq \mu(Qf) = \mu(f)$.

Nous désignerons par $\mathcal{A}$ l'ensemble des fonctions supérieurement semi-continues et bornées telles que $[g \in \mathcal{A}, x \in X, \mu \ll \varepsilon_x \Rightarrow g(x) = \mu(g)]$. Le couple $(X, \mathcal{S})$ sera nommé un *simplexe* si pour tout $x \in X$ il existe une seule mesure extrémale ω_x telle que $\omega_x \ll \varepsilon_x$.

Théorème 2. — *Les relations suivantes sont équivalentes :*

(*a*) *le couple* $(X, \mathcal{S})$ *est un simplexe*; (*b*) $[(t \in -\mathcal{S} \Rightarrow Qt \in \mathcal{A})]$;

(*c*) $[x \in X, t, t' \in -\mathcal{S} \Rightarrow Q(t + t')(x) = Qt(x) + Qt'(x)]$;

(*d*) *le couple* $(X, \mathcal{S}^\star)$ *est un simplexe.*

Soit $\mathcal{H}$ un espace linéaire, $\mathcal{H} \subset \mathcal{S}$. Le triple $(X, \mathcal{S}, \mathcal{H})$ sera nommé un *simplexe géométrique* si pour $s \in \mathcal{S}$, $t \in -\mathcal{S}$, $t < s$ il existe $h \in \mathcal{H}$ tel que $t < h < s$.

Proposition 2. — *Soit* $(X, \mathcal{S}, \mathcal{H})$ *un simplexe géométrique. Alors on a* : *a.* $(X, \mathcal{S})$ *est un simplexe*; *b.* $(X, \mathcal{S}^\star, \mathcal{H})$ *est un simplexe géométrique*; *c. pour* $s \in \mathcal{S}$, $t \in -\mathcal{S}$, $t \leqq s$ *il existe* $h \in \overline{\mathcal{H}}$ (2) *tel que* $t \leqq h \leqq s$; *d.* $\overline{\mathcal{H}} = \mathcal{S}^\star \cap (-\mathcal{S}^\star)$; *e. pour tout couple* μ, ν *des mesures extrémales telles que* $[h \in \mathcal{H} \Rightarrow \mu(h) = \nu(h)]$, *on a* $\mu = \nu$; *f. Soit* $x \in X$ *un point extrémal. Si pour tout* $y \in X, y \neq x$ *il existe* $h \in \mathcal{H}$ *tel que* $h(x)h(y) < 0$, *alors pour chaque ouvert* V, $x \in V$ *il existe* $h \in \overline{\mathcal{H}}$, $h \geqq 0$ *sur* X, $h(x) = 0$, $h < 0$ sur $X - V$.

Proposition 3. — *Si le couple* $(X, \mathcal{S})$ *est un simplexe et l'ensemble des points extrémaux est un* K_σ *alors le triple* $[X, \mathcal{S}^\star, \mathcal{S}^\star \cap (-\mathcal{S}^\star)]$ *est un simplexe géométrique.*

Théorème 3. — *Soient* E *un espace vectoriel localement convexe,* X *un convexe compact de* E *et* $\mathcal{S}$ *le cône des fonctions continues concaves tels que le couple* $(X, \mathcal{S})$ *est un simplexe* (3). *Si* $\mathcal{H}$ *est l'espace linéaire des restrictions à* X *des fonctions affines continues sur* E, *alors le triple* $(X, \mathcal{S}, \mathcal{H})$ *est un simplexe géométrique.*

Soient $s \in \mathcal{S}$, $t \in -\mathcal{S}$, $t < s$, $s' = -Q(-s)$, $t' = Qt$,

$$a = \sup\{s(x) \mid x \in X\} \qquad \text{et} \qquad b = \inf\{t(x) \mid x \in X\}.$$

Évidemment $t' < s'$. Considérons dans l'espace vectoriel localement convexe $E \times (-\infty, +\infty)$ les ensembles convexes compacts

$$A = \{(x, \alpha) \mid x \in X, s'(x) \leqq \alpha \leqq a\}, \qquad B = \{(x, a) \mid x \in X, t'(x) \geqq a \geqq b\}.$$

Les ensembles A, B étant disjoints, il existe un hyperplan fermé qui les sépare. La fonction sur E dont le graphe est cet hyperplan et la fonction voulue.

Remarque. — *Si* X *est métrisable, chaque point extrémal est un point extrémal esposé* [([5]), p. 96]. *Cette assertion donne la solution d'un problème de H. Bauer* [([5]), p. 121].

THÉORÈME 4. — *Soient* X, $\mathcal{S}$ *et* $\mathcal{H}$ *tels que* $\mathcal{H}$ *est un espace linéaire* $\mathcal{H} \subset \mathcal{S}$, $\mathcal{S}$ *contient les fonctions constantes. Supposons que toutes deux mesures extrémales, sont égales si elles coïncident sur* $\mathcal{H}$. *Alors le triple* $(X, \mathcal{S}, \mathcal{H})$ *est un simplexe géométrique.*

Soient E le dual topologique de l'espace de Banach $\overline{\mathcal{H}}$ muni de la topologie faible, φ l'application canonique de X dans E, $X_0 = \varphi(X)$ et X_1 l'enveloppe convexe et fermée de X_0. Évidemment X_1 est un compact. Soient $\mathcal{S}_1$ le cône des fonctions continues et concaves sur X_1 et $\mathcal{H}_1$ l'espace des restrictions à X_1 des fonctionnelles linéaires sur E. Nous avons $(f \in \mathcal{H}_1 \Rightarrow f \circ \varphi \in \overline{\mathcal{H}})$ et $(f \in \mathcal{S}_1 \Rightarrow f \circ \varphi \in \overline{\mathcal{S}})$. Toute mesure μ_1 sur X_1 extrémale par rapport à $\mathcal{S}_1$ a le support dans X_0. Pour une telle mesure il existe une mesure μ sur X extrémale par rapport à $\mathcal{S}$ telle que $[f \in \mathcal{S}_1 \Rightarrow \mu(f \circ \mathcal{S}) = \mu_1(f)]$. Alors, en utilisant l'hypothèse, on déduit que le couple $(X_1, \mathcal{S}_1)$ est un simplexe. Donc $(X_1, \mathcal{S}_1, \mathcal{H}_1)$ est un simplexe géométrique. Pour $t \in -\mathcal{S}$ et $x \in X$ nous noterons

$$Q_1 t(x) = \inf\{ s_1 \circ \varphi(x) \mid s_1 \in \mathcal{S}_1,\ s_1 \circ \varphi \geqq t \}.$$

On a $Qt = Q_1 t$. En effet, de la proposition 1, il existe une mesure μ telle que

$$s_1 \in \mathcal{S}_1 \Rightarrow \mu(s_1 \circ \varphi) \leqq s_1 \circ \varphi(x), \qquad Q_1 t(x) = \mu(t).$$

Soient ν une mesure extrémale par rapport à $\mathcal{S}$, $\nu \preccurlyeq \mu$ et λ une mesure extrémale par rapport à $\mathcal{S}$, $\lambda \preccurlyeq \varepsilon_x$. On a $h \in \mathcal{H} \Rightarrow \nu(h) = \mu(h) = h(x) = \lambda(h)$. Donc $\nu = \lambda$, $Qt(x) \leqq Q_1 t(x) = \mu(t) \leqq \nu(t) = \lambda(t) = \lambda(Qt) \leqq Qt(x)$.

Soit $s \in \mathcal{S}$, $t \in -\mathcal{S}_1$ $(t < s)$. Du fait que $(X, \mathcal{S})$ est un simplexe il résulte que $Qt < -Q(-s)$, $t \leqq Q_1 t < -Q_1(-s) \leqq s$. Il existe alors $s_1 \in \mathcal{S}_1$, $t_1 \in -\mathcal{S}_1$ tels que $t < t_1 \circ \varphi < s_1 \circ \varphi < s$. Du théorème 3 on peut trouver $h_1 \in \mathcal{H}_1$ tel que $t_1 < h_1 < s_1$. Soit $h \leqq \mathcal{H}$ de telle sorte que

$$(h - h_1 \circ \varphi) < \inf(s - h_1 \circ \varphi,\ h_1 \circ \varphi - t).$$

Évidemment, $t < h < s$.

On appelle *espace harmonique* une paire formée d'un espace localement compact et d'un faisceau des espaces linéaires des fonctions continues satisfaisant une des axiomatiques [([6]), ([7]), ([8])]. Un ouvert relativement compact U d'un espace harmonique sera nommé *faiblement déterminant* si U est de type M. P. ([8]) et pour chaque ouvert V, $V \supset \overline{U}$ et pour chaque surharmonique s non négative et bornée sur V, harmonique sur U, il existe une famille filtrante croissante $\mathcal{F}_s$ des fonctions continues sur $\overline{U}$,

harmoniques sur U, telle que la restriction de s sur ∂U est l'enveloppe supérieure de $\mathcal{F}_1$. Si l'espace harmonique satisfait l'axiome D sur chaque ouvert contenant $\bar{U}$ [(6), (8)], alors U est faiblement déterminant.

Théorème 5. — *Soient* X *la fermeture d'un ouvert faiblement déterminant* U *d'un espace harmonique,* $\mathcal{S}$ *le cône des fonctions continues sur* X *surharmoniques sur* U *et* $\mathcal{H}$ *l'espace linéaire des fonctions continues sur* X *harmoniques sur* U. *Si* $\mathcal{H}$ *contient les fonctions constantes,* $\mathcal{S}$ *sépare les points de* X *et pour tous les deux points* $x, y \in \partial U$, $x \neq y$, *il existe une fonction surharmonique non négative et bornée s sur un ouvert contenant* X *telle que* $s(x) \neq s(y)$, *alors le triple* $(X, \mathcal{S}, \mathcal{H})$ *est un simplexe géométrique et l'ensemble des points extrémaux coïncide avec l'ensemble des points réguliers de* ∂U.

On peut démontrer comme dans [(9), Satz 13] que chaque point extrémal est un point régulier. Donc $B \supset \partial U$. Soient s une surharmonique continue, non négative et bornée sur un ouvert V, $V \supset X$, s' la balayée de s sur V-U, μ une mesure extrémale par rapport à $\mathcal{S}$ et ν une mesure telle que $\nu(h) = \mu(h)$ pour chaque $h \in \mathcal{H}$, $\nu(X - \partial U) = 0$. Nous avons

$$\mu(s) \geqq \mu(s') \geqq \mu[-Q(-s)] = \mu(s),$$
$$\mu(s') = \sup\{\mu(f) \mid f \in \mathcal{F}_{s'}\} = \sup\{\nu(f) \mid f \in \mathcal{F}_{s'}\} = \nu(s').$$

Si $\nu = \varepsilon_x$, où x est un point régulier et $\mu \ll \varepsilon_x$, on a

$$s(x) \geqq \mu(s) \geqq \mu(s') = s'(x) = s(x).$$

Donc $\mu = \varepsilon_x$. Si ν est une mesure extrémale on a $\mu(s) = \mu(s') = \nu(s') = \nu(s)$. Donc $\mu = \nu$.

Corollaire (Keldych). — *Soient* $x \in X$ *un point régulier de* U *et* V *un ouvert contenant* x. *Si* $\mathcal{H}$ *sépare les points de* X, *alors il existe* $h \in \mathcal{H}$ *tel que* $h \geqq 0$ *sur* X, $h(x) = 0$ *et* $h > 0$ *sur* $X - V$.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) Pour une mesure μ et une fonction f μ-mesurable et bornée, $\mu(f)$ désigne l'intégrale de f par rapport à μ.

(2) $\bar{\mathcal{H}}$ est la fermeture de $\mathcal{H}$ dans $\mathcal{C}$.

(3) L'assertion $(X, \mathcal{S})$ est un simplexe coïncidant avec le fait que X est un simplexe dans la terminologie de (4).

(4) G. Choquet et P. A. Mayer, *Ann. Inst. Fourier*, 13, 1963, p. 139-154.

(5) H. Bauer, *Ann. Inst. Fourier*, 11, 1961, p. 89-136.

(6) M. Brelot, *Lectures on potential theory*, Tata Inst., Bombay, 1960.

(7) H. Bauer, *Math. Ann.*, 146, 1962, p. 1-59.

(8) N. Boboc, C. Constantinescu et A. Cornea, *Ann. Inst. Fourier*, 15, (1), 1965, p. 283-312.

(9) H. Bauer, *Z. Wahrscheinlichkeitstheorie*, 1, 1963, p. 197-229.

(*Institut de Mathématique,*
47, *rue M. Eminescu, Bucarest* 3, *Roumanie.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Équations différentielles multivoques.* Note (*) de M. **Alain Ghouila-Houri**, transmise par M. André Lichnerowicz.

On étudie ici l'équation différentielle $dx/dt \in F(x)$, où F est une fonction multivoque à valeurs convexes compactes, semi-continue inférieurement par inclusion. L'ensemble des solutions est un compact non vide. Ce théorème intervient en Théorie du contrôle optimal.

Étant donné un ensemble convexe compact non vide $A \subset \mathbf{R}^n$ et un point $\xi \in \mathbf{R}^n$, on posera

$$\varphi(\xi; A) = \operatorname*{Max}_{x \in A} \langle \xi, x \rangle.$$

Dans tout ce qui suit, $CK(\mathbf{R}^n)$ désignera l'ensemble des convexes compacts non vides de $\mathbf{R}^n$.

Proposition 1. — *Soient un espace topologique* E *et une application* F *de* E *dans* $CK(\mathbf{R}^n)$. *Pour que* F *soit s. c. s. par inclusion, il faut et il suffit que pour tout* $\xi \in \mathbf{R}^n$ *l'application* $t \to \varphi(\xi; F(t))$ *soit s. c. s.*

Définition. — Soient un intervalle $[a, b]$ et une application s. c. s. par inclusion F de $[a, b]$ dans $CK(\mathbf{R}^n)$. On appellera *intégrale de* F, et l'on notera $\int_a^b F(t) \cdot dt$ l'ensemble convexe compact X défini d'une manière unique par

$$\varphi(\xi; X) = \int_a^b \varphi(\xi; F(t))\, dt, \qquad \forall \xi \in \mathbf{R}^n.$$

Nous dirons qu'une application f de $[a, b]$ dans $\mathbf{R}^n$ est une *primitive* de F s'il existe une application mesurable φ de $[a, b]$ dans $\mathbf{R}^n$ vérifiant

$$\varphi(t) \in F(t) \qquad \text{et} \qquad f(t) = f(a) + \int_a^t \varphi(s)\, ds \qquad \text{pour} \quad a \leqq t \leqq b.$$

Proposition 2. — *Pour que f soit une primitive de* F, *il faut et suffit qu'on ait*

$$a \leqq t' \leqq t'' \leqq b \ \Rightarrow\ f(t'') - f(t') \in \int_{t'}^{t''} F(t)\, dt.$$

Toute primitive de F vérifie la propriété indiquée. Inversement, soit f une fonction vérifiant cette propriété : f est lipschitzienne, et admet donc une dérivée $\varphi(t)$ presque partout. On a, quel que soit $\xi \in \mathbf{R}^n$, pour $a \leqq t < t + h \leqq b$,

$$\frac{1}{h} < \xi, f(t+h) - f(t) > \leqq \frac{1}{h} \int_t^{t+h} \varphi(\xi; F(s))\, ds;$$

comme $\varphi(\xi; F(t))$ est s. c. s., on voit que si

$$\varphi(t) = \lim_{h \to 0} \frac{1}{h} [f(t+h) - f(t)],$$

on a

$$\langle \xi, \varphi(t) \rangle \leqq \varphi(\xi; \mathrm{F}(t)).$$

On a donc presque partout $\varphi(t) \in \mathrm{F}(t)$.

LEMME. — *Soient un intervalle* $[a, b]$, *un espace métrique* E, *et une application* f *de* $\mathrm{E} \times [a, b]$ *dans* $\mathbf{R}$. *Supposons que :*

1° *quel que soit* x, $f(x, t)$ *est intégrable en* t;

2° *quel que soit* t, $f(x, t)$ *est s. c. s. en* x;

3° *il existe une fonction intégrable* $g(t)$ *telle que*

$$f(x, t) \leqq g(t), \quad \forall x \in \mathrm{E}, \quad \forall t \in [a, b].$$

Alors l'application $x \to \int_a^b f(x, t)\, dt$ *est s. c. s.*

Soit un point $x_0 \in \mathrm{E}$. Posons

$$h(x, t) = \mathrm{Max}\,\{f(x, t), f(x_0, t)\}.$$

On a

$$|h(x, t)| \leqq |g(t)| + |f(x_0, t)|, \quad \forall x \in \mathrm{E}, \quad \forall t \in [a, b].$$

Soit $x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$ une suite convergeant vers x_0 : quel que soit $t \in [a, b]$, $h(x_n, t) \to f(x_0, t) = h(x_0, t)$; donc, d'après le théorème de Lebesgue,

$$\int_a^b h(x_n, t)\, dt \to \int_a^b h(x_0, t)\, dt.$$

On voit ainsi que l'application $x \to \int_a^b h(x, t)\, dt$ est continue en x_0. Comme on a

$$\int_a^b f(x, t)\, dt \leqq \int_a^b h(x, t)\, dt,$$

on voit que l'application $x \to \int_a^b f(x, t)\, dt$ est s. c. s. en x_0.

Dans tout ce qui suit, Ω est un ouvert de $\mathbf{R}^n$, F est une application s. c. s. par inclusion de Ω dans $\mathrm{CK}(\mathbf{R}^n)$, K est un convexe compact non vide $\subset \Omega$; r_0 est un nombre > 0, pouvant être égal à $+\infty$, tel que

$$d(x, \mathrm{K}) < r_0 \;\Rightarrow\; x \in \Omega.$$

Quel que soit ρ, avec $0 \leqq \rho < r_0$, on pose

$$\mathrm{M}(\rho) = \underset{d(x,\mathrm{K}) \leqq \rho}{\mathrm{Max}} \; \underset{y \in \mathrm{F}(x)}{\mathrm{Max}} \|y\| :$$

M est une fonction croissante; nous écartons le cas, qui apparaîtra trivial, où $\mathrm{M}(0) = 0$. On pose $\mathrm{T}_0 = \int_0^{r_0} d\rho/\mathrm{M}(\rho)$; étant donné un nombre t, avec $0 \leqq t \leqq \mathrm{T}_0$, on désignera par $r(t)$ le nombre défini de manière unique par $\int_0^{r(t)} d\rho/\mathrm{M}(\rho) = t$: on a $dr/dt = \mathrm{M}(r(t))$. Enfin T est un nombre quelconque vérifiant $0 < \mathrm{T} < \mathrm{T}_0$.

Définition. — Nous dirons qu'une application x d'un intervalle $[a, b]$ dans Ω est *solution de l'équation différentielle* $dx/dt \in F(x)$ si x est absolument continue, et si sa dérivée dx/dt, définie presque partout, vérifie presque partout $(dx(t)/dt) \in F(x(t))$.

THÉORÈME. — *Quel que soit* $x_0 \in K$, *il existe au moins une solution* x *de l'équation différentielle* $dx/dt \in F(x)$, *définie dans* $[0, T]$ *et vérifiant* $x(0) = x_0$. *L'ensemble* S_{x_0} *des solutions* x *vérifiant* $x(0) = x_0$ *est compact pour la topologie de la convergence uniforme. Toute solution* x *vérifiant* $x(0) \in K$ *vérifie* $d(x(t), K) \leq r(t)$ *pour* $0 \leq t \leq T$. *Enfin l'application* $x_0 \to S_{x_0}$ *est s. c. s. par inclusion lorsque* x_0 *parcourt* K.

Soit une solution x vérifiant $x(0) \in K$. On a

$$\frac{dx}{dt} \in F(x(t)), \qquad \text{d'où} \qquad \left\| \frac{dx}{dt} \right\| \leq M[d(x(t), K)].$$

On a donc, pour $0 \leq t \leq T$,

$$d(x(t), K) \leq \int_0^t M[d(x(s), K)]\, ds;$$

d'où

$$d(x(t), K) \leq r(t) \qquad \text{pour} \quad 0 \leq t \leq T.$$

Posons maintenant $k = M(r(T))$. Désignons par $\mathcal{E}$ l'ensemble des applications x de $[0, T]$ dans $\mathbf{R}^n$ qui vérifient

$$d(x(t), K) \leq r(t) \qquad \text{pour} \quad 0 \leq t \leq T,$$
$$\| x(t'') - x(t') \| \leq k(t'' - t') \qquad \text{pour} \quad 0 \leq t' \leq t'' \leq T:$$

$\mathcal{E}$ est convexe, et, d'après le théorème d'Ascoli, compact pour la topologie de la convergence uniforme.

Soit x un élément de $\mathcal{E}$ et soit y une primitive de la fonction $F(x(t))$, avec $y(0) = x(0)$. Pour $0 \leq t' < t'' \leq T$, on a

$$y(t'') - y(t') \in \int_{t'}^{t''} F(x(t))\, dt,$$

d'où $\| y(t'') - y(t') \| \leq k(t'' - t')$. Par ailleurs, presque partout, on a $dy/dt \in F(x(t))$, d'où $\| dy/dt \| \leq M(r(t))$; on a donc

$$d(y(t), K) \leq \int^t M(r(s))\, ds = r(t).$$

On voit ainsi qu'on a $y \in \mathcal{E}$.

Soient t', t'' avec $0 \leq t' \leq t'' \leq T$, et soit $\xi \in \mathbf{R}^n$. L'application $(x, t) \to \varphi(\xi; F(x(t)))$ de $\mathcal{E} \times [t', t'']$ dans $\mathbf{R}$, qui est bornée par le nombre $k(t'' - t')$, vérifie les conditions du lemme précédent. Donc l'application $x \to \int_{t'}^{t''} \varphi(\xi; F(x(t)))\, dt$ est s. c. s.; et cela entraîne que l'ensemble des couples (x, y), avec $x, y \in \mathcal{E}$ et

$$\int_{t'}^{t''} \varphi(\xi; F(x(t)))\, dt - \langle \xi, y(t'') - y(t') \rangle \geq 0,$$

est fermé. Il en résulte immédiatement que l'ensemble $\mathfrak{X}$ des triplets (x_0, x, y), où $x \in \mathcal{E}$, où y est une primitive de $F(x(t))$, et où $x_0 = x(o) = y(o)$, est un fermé de $K \times \mathcal{E} \times \mathcal{E}$.

Soit x_0 un point quelconque de K, et soit $\mathcal{E}_{x_0}$ l'ensemble des éléments $x \in \mathcal{E}$ tels que $x(o) = x_0$: $\mathcal{E}_{x_0}$ est convexe et compact. A tout $x \in \mathcal{E}_{x_0}$, associons l'ensemble $\mathcal{C}_x$ des éléments $y \in \mathcal{E}$ tels que $(x_0, x, y) \in \mathfrak{X}$: $\mathcal{C}_x$ est convexe compact non vide; et l'application $x \to \mathcal{C}_x$ est s. c. s. par inclusion, puisque l'ensemble des couples (x, y), avec $x \in \mathcal{E}_{x_0}$ et $y \in \mathcal{C}_x$, est fermé. D'après le théorème de Kakutani, il existe au moins un point $x \in \mathcal{E}_{x_0}$ tel que $x \in \mathcal{C}_x$; or les points $x \in \mathcal{E}_{x_0}$ vérifiant $x \in \mathcal{C}_x$ sont les solutions vérifiant $x(o) = x_0$; on voit ainsi que S_{x_0} est un compact non vide.

L'ensemble des couples (x, x_0), où $x_0 \in K$ et $x \in S_{x_0}$, est l'image par l'application $(x_0, x, y) \to (x_0, x)$ de l'ensemble des points $(x_0, x, y) \in \mathfrak{X}$ tels que $x = y$; c'est donc un compact. Il en résulte que l'application $x_0 \to S_{x_0}$ est s. c. s. par inclusion. C. Q. F. D.

Remarque. — Dans ce théorème, l'hypothèse que $F(x)$ est convexe quel que soit x est essentielle, comme on peut le constater facilement sur des exemples simples.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(38, *rue Henri-Barbusse, Paris*, 5e.)

PROGRAMMES LINÉAIRES. — *Une méthode de décomposition quasi-primale-duale pour des programmes linéaires. Première variante.* Note (*) de M. **Egon Balas**, présentée par M. Jean Leray.

Une méthode de décomposition, autre que celle de Dantzig et Wolfe [1] est proposée pour la résolution des programmes linéaires de grande taille. On y utilise les idées de [1] et [2]. La méthode étant élaborée en deux variantes, on présente ici la première.

1. Introduction. — L'objet de cette méthode est de résoudre par décomposition le programme linéaire « structuré » que voici, noté P :

$$A^k x^k = d^k \qquad (k = 1, \ldots, n), \tag{1}$$

$$\sum_{k=1}^{n} B^k x^k = d^{n+1}, \tag{2}$$

$$x^k \geqq 0 \qquad (k = 1, \ldots, n), \tag{3}$$

$$\sum_{k=1}^{n} c^k x^k = \text{Max}, \tag{4}$$

où $A^k = (a_{hj})$ et $B^k = (b^k_{ij})$ sont des matrices d'ordre $(p_k \times m_k)$ et $(q \times m_k)$, tandis que d^k, d^{n+1}, c^k et x^k sont d'ordre $(p_k \times 1)$, $(q \times 1)$, $(1 \times m_k)$ et $(m_k \times 1)$. On va noter a^k_j les colonnes de A^k et b^k_j celles de B^k.

Soit u un vecteur q-dimensionnel dit *vecteur-prix* et considérons les n *sous-programmes* $P^k(u)$:

$$A^k x^k = d^k, \tag{1'}$$

$$x^k \geqq 0, \tag{3'}$$

$$(c^k - uB^k)\, x^k = \text{Max}. \tag{4'}$$

Soit $\bar{x}^k$ une solution optimale de base de $P^k(u)$ pour u arbitraire; soit $\bar{A}^k$ la base associée à $\bar{x}^k$, et M^k l'ensemble des indices des colonnes de A^k composant $\bar{A}^k$. Notons $\{1, \ldots, m_k\} = J^k$, $\{1, \ldots, q\} = I$, $\{1, \ldots, n\} = K$. Alors les équations de (1'), explicitées pour les x^k_j tels que $j \in M^k$, deviennent

$$x^k_{h_i} = \bar{x}^k_{h_i} - \sum_{j \in J^k - M^k} y^k_{ij} x^k_j \qquad (h_i \in M^k), \tag{5}$$

où i indique le rang de $a^k_{h_i}$ dans $\bar{A}^k$.

Le critère d'optimalité de la méthode du simplexe pour $\bar{x}^k$ peut être alors écrit

$$g^k_j(u) = \sum_{i=1}^{p_k} (c^k_{h_i} - ub^k_{h_i})\, y^k_{ij} - (c^k_j - ub^k_j) \geqq 0 \qquad (j \in J^k). \tag{6}$$

Soit B^k_M une matrice composée des colonnes b^k_j de B^k telles que $j \in M^k$, le rang de b^k_j dans B^k_M étant le même que celui de a^k_j dans $\bar{A}^k$.

2. Programmes de liaison. — On va supposer que les tronçons définis par les systèmes (1′) sont bornés. La méthode peut être aisément (et a été en fait) généralisée pour le cas où cette hypothèse est abandonnée. De même, on va supposer que tous les sous-programmes $P^k(u)$ ont une solution réalisable, car dans le cas contraire il n'y a évidemment pas de solution réalisable pour P.

Chaque itération de la méthode qu'on va présenter conduit à un réajustement du vecteur-prix u. Pour chaque u, on obtient quelque(s) nouvelle(s) solution(s) optimale(s) pour un (ou plusieurs) sous-programme(s) $P^k(u)$, pendant que d'autres solutions, auparavant optimales, peuvent cesser de l'être. Ainsi, à chaque itération, on connaît un nombre r_k (pas nécessairement exhaustif) de solutions optimales (de base) pour chaque sous-programme $P^k(u)$.

Notons par x^{ks} la $s^{\text{ième}}$ solution optimale (de base) de $P^k(u)$ qui nous est connue à l'itération courante ($s = 1, \ldots, r_k$), et écrivons A^{ks}, M^{ks} et B_M^{ks} pour les symboles $\bar{A}^k$, M^k et B_M^k associés à x^{ks}. Ensuite, soit $\{1, \ldots, r_k\} = R^k$ et $h_s^k = B^k x^{ks} (s \in R^k, k \in K)$.

Considérons maintenant le *programme de liaison* $\mathcal{L}(u)$:

(7) $$\sum_{k\in K} \sum_{s\in R^k} h_{is}^k \lambda_s^k + \eta_i^1 - \eta_i^2 = d_i^{n+1} \qquad (i \in I),$$

(8) $$\sum_{s\in R^k} \lambda_s^k = 1 \qquad (k \in K),$$

(9) $$\lambda_s^k,\ \eta_i^1,\ \eta_i^2 \geqq 0 \qquad (i \in I,\ s \in R^k,\ k \in K),$$

(10) $$Z(u) = -\sum_{i\in I} \eta_i^1 - \sum_{i\in I} \eta_i^2 = \text{Max}$$

et son dual $\mathcal{D}(u)$:

(11) $$\sum_{i\in I} \mu_i h_{is}^k + \nu_k \geqq 0 \qquad (s \in R^k,\ k \in K),$$

(12) $$-1 \leqq \mu_i \leqq 1 \qquad (i \in I),$$

(13) $$W(u) = \sum_{i\in I} \mu_i d_i^{n+1} + \sum_{k\in K} \nu_k = \text{min},$$

où h_{is}^k sont les composantes des h_s^k.

Évidemment, $\mathcal{L}(u)$ et $\mathcal{D}(u)$ ont toujours des solutions réalisables, et $Z(u) \leqq 0$. Notons

$$\lambda^k = (\lambda_s^k), \qquad \eta^1 = (\eta_i^1), \qquad \eta^2 = (\eta_i^2), \qquad \mu = (\mu_i), \qquad \nu = (\nu_i).$$

Chaque solution optimale $\bar{\psi} = (\bar{\lambda}^1, \ldots, \bar{\lambda}^n, \bar{\eta}^1, \bar{\eta}^2)$ de $\mathcal{L}(u)$ définit une solution (réalisable ou non) $(\bar{\bar{x}}^1, \ldots, \bar{\bar{x}}^n)$ de P, où

(14) $$\bar{\bar{x}}^k = \sum_{s\in R^k} x^{ks} \lambda_s^k \qquad (k \in K).$$

Notons

(15) $$f_j^k = B_M^{kr} y_j^{kr} - b_j^k \qquad (j \in J^k,\ k \in K),$$

où r est défini par x^{kr}, la dernière solution optimale (de base) obtenue pour $P^k(u)$ et y_j^{kr} est la $j^{\text{ième}}$ colonne de la matrice $Y^{kr} = (y_{ij}^{kr})$ associée à x^{kr} par (5).

Soit $\bar\rho = (\bar\mu, \bar\nu)$ une solution optimale de base de $\mathcal{D}(u)$ associée à $\bar\psi$, soit

(16) $$T = \{ (j, k) \mid j \in J^k,\ k \in K,\ \bar\mu f_j^k > 0 \}$$

et

(17) $$\theta = \frac{g_{j_0}^{k_0}(u)}{\bar\mu f_{j_0}^{k_0}} = \min_{(j,k)\in T} \left[\frac{g_j^k(u)}{\bar\mu f_j^k} \right].$$

3. Énoncé de la méthode. — On commence par résoudre $P^k(u)$, $k \in K$, pour $u_i = 0$ $(i \in I)$. Admettons qu'on ait effectué un certain nombre d'itérations de notre méthode et qu'on ait obtenu le vecteur-prix $u = \bar u$.

On procède alors au :

Pas 1 (à omettre à la première itération). — Introduire $a_{j_0}^{k_0}$ dans la base, (j_0, k_0) étant défini par (17). (k_0 n'est pas nécessairement unique; mais pour chaque k_0, un seul j_0 vérifiant (17) sera choisi). Soit $x^{k_0 r}$ la solution optimale de base obtenue pour $P^{k_0}(\bar u)$.

Pas 2. — Résoudre le programme de liaison $\mathcal{L}(u)$ défini par (7), (8), (9), (10) et la règle suivante :

Introduire en (7) les vecteurs $h_r^{k_0} = B^{k_0} x^{k_0 r}$; écarter les vecteurs h_s^k, $k \in K$ tels que $g_j^k(\bar u) > 0$ pour quelque $j \in M^{ks}$; redéfinir conformément les ensembles R^k, $k \in K$, et prendre pour λ^k un vecteur de dimension appropriée.

Soit $\bar\psi = (\bar\lambda^1, \ldots, \bar\lambda^n, \bar\eta^1, \bar\eta^2)$ la solution optimale obtenue pour $\mathcal{L}(\bar u)$, et soit $\bar Z(\bar u)$ la valeur de $Z(\bar u)$ qui lui correspond. Soit ensuite $\bar\rho = (\bar\mu, \bar\nu)$ une solution optimale de $\mathcal{D}(\bar u)$ associée à $\bar\psi$.

Pas 3. — *a*. Si $\bar Z(\bar u) = 0$, le vecteur $(\bar{\bar x}^1, \ldots, \bar{\bar x}^n)$ défini par (14) est une solution optimale réalisable de P.

b. Si $\bar Z(\bar u) < 0$, calculer $\bar\mu f_j^k$ pour tout $j \in J^k$, $k \in K$. Si l'ensemble T défini par (16) est vide, il n'y a pas de solution réalisable pour P. Si $T \neq \varnothing$, passer au

Pas 4. — Calculer le nouveau vecteur-prix $\tilde u = \bar u + \theta\bar\mu$, θ étant défini par (17), et calculer $g_j^k(\tilde u) = g_j^k(\bar u) - \theta\bar\mu f_j^k$ pour $j \in J^k$, $k \in K$.

Commencer une nouvelle itération (revenir au pas 1).

4. Convergence de l'algorithme. — On démontre le suivant

Théorème de convergence. — *Par un nombre fini d'itérations, la méthode de décomposition quasi-primale-duale conduit, soit à une solution*

optimale réalisable de P, *soit à la conclusion que* P *n'a pas de solution réalisable.*

Les démonstrations, développements et applications des résultats présentés dans cette Note paraîtront ailleurs.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) G. B. DANTZIG et P. WOLFE, *Operations Research*, 8, 1960, p. 101-111.

(2) G. B. DANTZIG, L. R. FORD et D. R. FULKERSON, dans *Linear Inequalities and Related Systems* (édité par H. W. Kuhn et A. W. Tucker), Princeton, 1956.

(*Académie R. S. R., Centre statistique mathématique, 47, rue M. Eminescu, Bucarest,* 3, *Roumanie.*)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 12 juillet 1965.)

Note présentée le 5 juillet 1965, de M. *Paul Lévy*, Membre de l'Académie, Mesure de Hausdorff généralisée et théorie de la croissance :

Page 295, 9e ligne du no 1, *au lieu de* grandes, *lire* petites; 17e ligne du no 1, *au lieu de* $\varphi(o)$, *lire* $\varphi'(o)$; 19e ligne du no 1, *au lieu de* $< o$, *lire* $> o$.

Page 296, 1re ligne après la formule (2), *au lieu de* les r_ν étant les rayons, *lire* les r_ν, rayons; 2e ligne, *au lieu de* E., *lire* E, étant tous $\leqq \rho$.

Page 297, 13e ligne, *au lieu de* E_1, *lire* E_p; 15e ligne, *au lieu de* N_p, *lire* E_p; 3e ligne du no 4, *au lieu de* $(E \in R^N)$, *lire* $(E \subset R^N)$.

Page 298, dernière ligne, *au lieu de* Gauthier, *lire* Gautier.

HYDRAULIQUE. — *Stabilité d'une chambre d'équilibre placée à la jonction de deux galeries alimentées par des lacs situés à la même cote.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie, **Jacques Dat** et **Jean Piquemal**.

Détermination de la valeur minimale de la section de la chambre d'équilibre nécessaire pour la stabilité dans le fonctionnement à puissance constante sur un réseau séparé.

Avec les notations de la figure on a en régime permanent (indice o)

$$Q_{10} + Q_{20} = Q_0,$$
$$P_{10} = P_{20} = P_0.$$

Les équations s'écrivent, en régime transitoire,

$$\frac{L_1}{gf_1}\frac{dQ_1}{dt} + Z + P = 0,$$
$$\frac{L_2}{gf_2}\frac{dQ_2}{dt} + Z + P = 0,$$
$$Q_1 + Q_2 = F\frac{dZ}{dt} + Q,$$
$$X = Z + P_0, \qquad H = H_0 + X.$$

On transforme ces équations par rapport aux accroissements des variables prises en grandeurs adimensionnelles, en posant

$$Q = \frac{Q}{Q_0}, \qquad q_1 = \frac{Q_1}{Q_0}, \qquad q_2 = \frac{Q_2}{Q_0}, \qquad z = \frac{Z}{H_0},$$
$$x = \frac{X}{H_0}, \qquad p = \frac{P}{H_0}, \qquad p_0 = \frac{P_0}{H_0}.$$

Les oscillations dans la chambre d'équilibre sont supposées de faible amplitude, ce qui permet de linéariser l'expression de la perte de charge P et celle du débit Q.

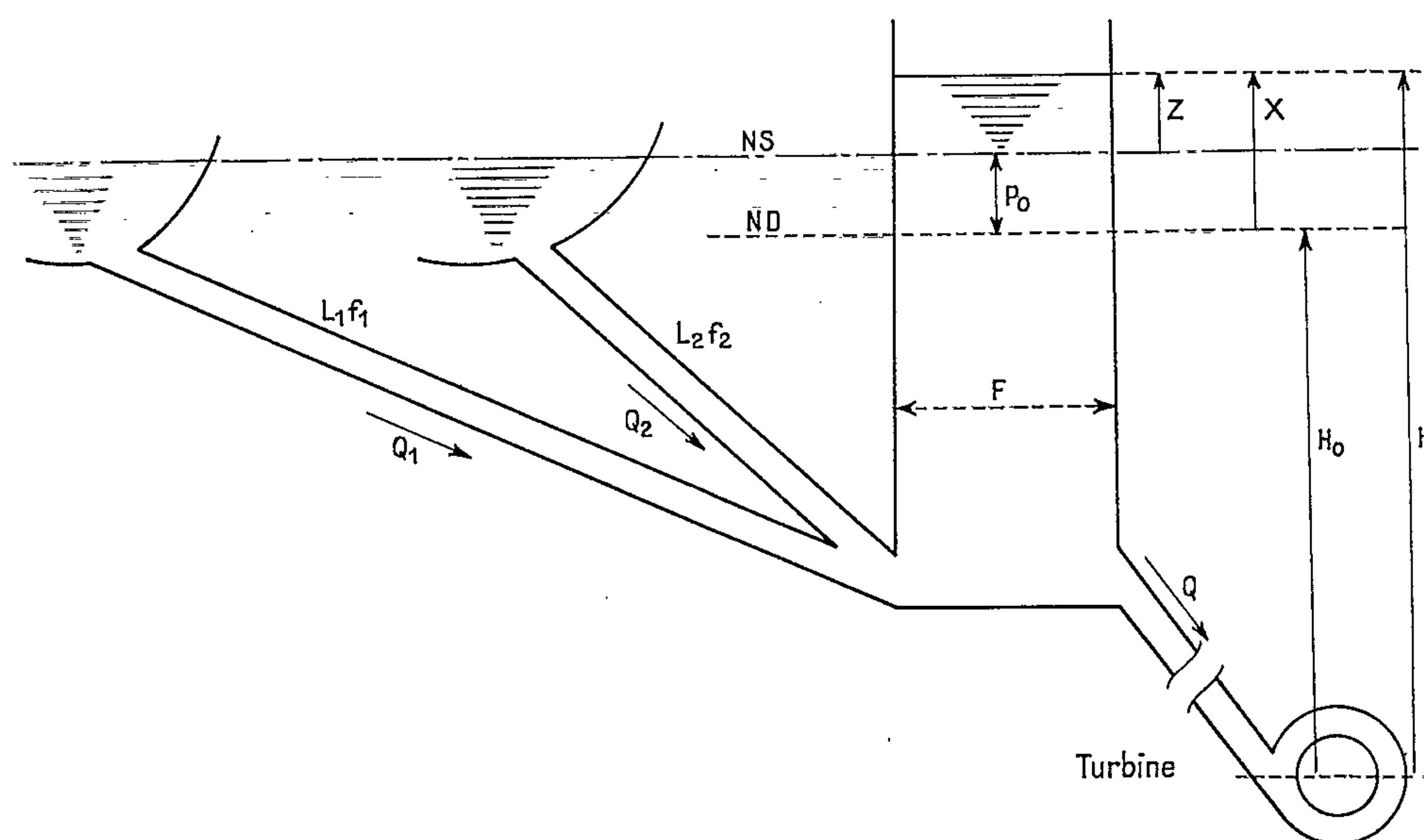
On obtient, dans ces conditions,

$$C_1\frac{d\,\Delta q_1}{dt} + x + \Delta p = 0, \qquad C_1 = \frac{L_1 Q_0}{gf_1 H_0},$$
$$C_2\frac{d\,\Delta q_2}{dt} + x + \Delta p = 0, \qquad C_2 = \frac{L_2 Q_0}{gf_2 H_0},$$
$$\Delta p = 2\frac{p_0}{q_{10}}\Delta q_1 = 2\frac{p_0}{q_{20}}\Delta q_2,$$
$$\Delta q_1 + \Delta q_2 = C_3\frac{dx}{dt} + \Delta q, \qquad C_3 = \frac{FH_0}{Q_0}.$$

En appliquant à ce système la transformation de Laplace et en éliminant Δp, Δq_1 et Δq_2, on obtient l'équation

$$x\left[C_3 s\left(\frac{2p_0}{q_{10}}+C_1 s\right)\left(\frac{2p_0}{q_{20}}+C_2 s\right)+\frac{2p_0}{q_{20}}+\frac{2p_0}{q_{10}}+(C_1+C_2)\,s\right]+\Delta q\left(\frac{2p_0}{q_{10}}+C_1 s\right)\left(\frac{2p_0}{q_{20}}+C_2 s\right)=0$$

qui permet de définir, pour la chambre d'équilibre, la fonction de transfert



liant la hauteur de chute au débit des turbines

$$G_{ch}=\frac{\Delta h}{\Delta q}=-\frac{C_1C_2 s^2+2p_0\left(\dfrac{C_2}{q_{10}}+\dfrac{C_1}{q_{20}}\right)s+\dfrac{4p_0^2}{q_{10}q_{20}}}{C_1C_2C_3 s^3+2p_0C_3\left(\dfrac{C_2}{q_{10}}+\dfrac{C_1}{q_{20}}\right)s^2+\left(C_1+C_2+\dfrac{4p_0^2C_3}{q_{10}q_{20}}\right)s+\dfrac{2p_0}{q_{10}}+\dfrac{2p_0}{q_{20}}}.$$

Il en résulte l'équation caractéristique, $G_{ch}+1=0$,

$$C_1C_2C_3 s^3+\left[2p_0C_3\left(\frac{C_2}{q_{10}}+\frac{C_1}{q_{20}}\right)-C_1C_2\right]s^2+\left[\frac{4p_0^2C_3}{q_{10}q_{20}}+C_1+C_2-2p_0\left(\frac{C_2}{q_{10}}+\frac{C_1}{q_{20}}\right)\right]s+\frac{2p_0}{q_{10}}+\frac{2p_0}{q_{20}}-\frac{4p_0^2}{q_{10}q_{20}}=0$$

de la forme

$$A s^3+B s^2+C s+D=0.$$

Le fonctionnement de la chambre d'équilibre sera stable si l'on a

$$A>0,\quad B>0,\quad C>0,\quad D>0,$$
$$BC-AD>0,$$

— A est toujours positif;
— En pratique, C et D sont positifs;

— La condition $B > 0$ conduit à l'inégalité

$$(1)\qquad F \geqq F_l = \frac{Q_0}{2gp_0 H_0} \frac{L_1 L_2}{f_1 f_2} \frac{1}{\dfrac{L_1}{f_1 Q_{20}} + \dfrac{L_2}{f_2 Q_{10}}};$$

— La condition $BC\text{-}AD > 0$ conduit à l'inégalité

$$(2)\qquad \frac{8P_0^3}{Q_{10}Q_{20}}\left(\frac{L_1}{f_1 Q_{20}} + \frac{L_2}{f_2 Q_{10}}\right)F^2 + \frac{2P_0}{g}\left[\left(\frac{L_1^2}{f_1^2 Q_{20}} + \frac{L_2^2}{f_2^2 Q_{10}} - \frac{2P_0 Q_0}{H_0}\left(\frac{L_1}{f_1 Q_{20}} + \frac{L_2}{f_2 Q_{10}}\right)^2\right]F - \frac{L_1 L_2 Q_0}{g^2 f_1 f_2 H_0}\left[\frac{L_1}{f_1} + \frac{L_2}{f_2} - \left(\frac{L_1}{f_1 Q_{20}} + \frac{L_2}{f_2 Q_{10}}\right)\frac{2P_0 Q_0}{H_0}\right] > 0.$$

Le premier membre de cette inégalité est une équation du second degré en F qui admet deux racines réelles de signes opposés. Soit F_1 la racine positive, on doit avoir $F > F_1$.

Le calcul précédent montre que la stabilité est assurée si F est supérieure à la plus grande des valeurs F_l ou F_1.

Or on démontre par un calcul trop long pour être reproduit dans cette Note, que F_1 est toujours supérieur à F_l; on aboutit finalement à la condition de stabilité :

$$F > F_1.$$

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(Laboratoire de l'Institut de Mécanique des Fluides, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.)

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Vibrations longitudinales d'une tige visco-élastique excitée par inertie.* Note (*) de M. **Alexis Lagarde**, présentée par M. Henri Villat.

Dans le cadre de la théorie des milieux curvilignes, en utilisant le modèle de Kelvin-Voigt, on détermine les vibrations d'une tige, initialement au repos et excitée par inertie dans les deux cas suivants : une extrémité est animée d'un mouvement sinusoïdal et l'autre est libre; les deux extrémités sont animées du même mouvement sinusoïdal.

On considère une tige ayant la forme d'un prisme droit dont l'axe géométrique longitudinal OA est porté par l'axe O_1x_1 du repère; l'extrémité O de la tige est animée d'un mouvement de translation suivant O_1x_1 défini par $\overline{O_1O} = u_0 \cos \Omega t$, u_0 est une constante; l'extrémité A est libre dans un premier cas; elle est animée du même mouvement que l'extrémité O dans un second cas.

On étudie les vibrations *dans un repère* O*xyz*, *lié à l'extrémité* O tel que l'axe Ox passe par A. On utilise les notations usuelles : $u(x, t)$, déplacement d'une section droite d'abscisse x au repos; l, longueur; ρ, masse volumique.

La théorie classique des milieux curvilignes conduit, à partir du modèle de Kelvin-Voigt, à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\text{(1)} \qquad E\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \mu\frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial t} = \rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \rho\, u_0 \Omega^2 \cos \Omega t,$$

E et μ étant respectivement les coefficients d'élasticité et de viscosité caractéristiques du matériau.

Premier cas : L'extrémité A *est libre.* — On détermine les formes propres de vibrations en cherchant les solutions de la forme $X(x)\, q(t)$ de (1), en l'absence d'excitation ($\Omega = 0$), satisfaisant aux conditions aux limites. On obtient $X_n = \sin k_n x$, avec $k_n = (2n+1)(\pi/2l)$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$.

Le problème étudié correspond aux conditions initiales suivantes : à $t = 0$, la tige est au repos $u(x, 0) = 0$ et $(\partial u/\partial t)(x, 0) = 0$.

On cherche une solution de la forme $u = \sum_{n=0}^{\infty} \sin k_n x \; Q_n(t)$. Compte tenu du fait que la série de terme général $1/k_n \sin k_n x$ a pour somme $l/2$ pour $0 < x < 2l$, l'équation (1) est vérifiée si

$$\ddot{Q}_n + 2a_n \dot{Q}_n + \alpha_n^2 Q_n = \frac{2u_0\Omega^2}{k_n l}\cos \Omega t \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots),$$

avec

$$a_n = \frac{\mu k_n^2}{2\rho}, \qquad \alpha_n^2 = \frac{E k_n^2}{\rho}.$$

Ces équations peuvent également être obtenues en appliquant le principe des puissances virtuelles.

Il en résulte l'expression suivante de la solution : $u = \sum_{n=0}^{\infty} u_n$, où

$$u_n = \sin k_n x \,(e^{-a_n t}(A_n e^{-b_n t} + B_n e^{b_n t}) + R_n \cos(\Omega t - \psi_n)),$$

avec

$$R_n = \frac{2 u_0 \Omega^2}{k_n l}\,((\Omega^2 - \alpha_n^2)^2 + 4 a_n^2 \Omega^2)^{-\frac{1}{2}}, \qquad b_n^2 = a_n^2 - \alpha_n^2,$$

$$\operatorname{tg}\psi_n = \frac{2 a_n \Omega}{\alpha_n^2 - \Omega^2}.$$

Pour que les conditions initiales soient satisfaites, il suffit d'annuler terme à terme les séries représentant $u(x, 0)$ et $(\partial u/\partial t)(x, 0)$, ce qui détermine A_n et B_n.

Existence et unicité de la solution. — On montre facilement que les séries représentant $\partial u/\partial x$, $\partial^2 u/\partial x\,\partial t$, $\partial u/\partial t$, peuvent être obtenues par dérivation terme à terme de $\sum u_n$ pour $0 \leqq x \leqq l$ et $t \geqq 0$. Il s'ensuit que les conditions aux limites et les conditions initiales sont bien satisfaites.

Pour achever d'établir l'existence de la solution, on montre alors que les séries représentant $\partial^2 u/\partial x^2$, $\partial^3 u/\partial x^2 \partial t$, $\partial^2 u/\partial t^2$ peuvent être obtenues par dérivation terme à terme de $\sum \partial u_n/\partial x$, $\sum \partial^2 u_n/\partial x \partial t$, $\sum \partial u_n/\partial t$ pour $0 < x < l$ et $t \geqq 0$.

L'unicité de la solution se démontre de manière classique en utilisant le théorème de l'énergie.

Deuxième cas : L'extrémité A *est animée du même mouvement que l'extrémité* O. — Les conditions initiales étant les mêmes que dans le premier cas, la solution obtenue est $u = \sum_{n=0}^{\infty} u_n$, où u_n garde la même expression que dans le premier cas, mais avec pour nouvelles valeurs de k_n et R_n :

$$k_n = (2n + 1)\frac{\pi}{l},$$

$$R_n = \frac{4 u_0 \Omega^2}{k_n l}\,((\Omega^2 - \alpha_n^2) + 4 a_n^2 \Omega^2)^{-\frac{1}{2}}.$$

L'existence et l'unicité se démontrent comme précédemment.

Application. — En régime établi, pour un coefficient d'amortissement, petit $(a_0/\alpha_0 \ll 1)$ et pour $x = 0$, on montre que dans chacun des cas, pour Ω voisin de α_0, l'extension se met sous la forme

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = R_0 \cos(\Omega t - \psi_0) + f(\Omega, t),$$

avec R_0 grand devant $|f(\Omega, t)|$. Pour une valeur de Ω très voisine de α_0 R_0 passe par un maximum. Par ailleurs, lorsque Ω prend les valeurs α_0 correspondant à chacun des cas, l'amplitude R_0 a la même valeur dans les deux cas.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(*Laboratoire de Mécanique, Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

THERMOÉLASTICITÉ. — *Sur l'unicité en thermoélasticité dynamique et diverses expressions analogues à la formule de Clapeyron.* Note (*) de M. **Louis Brun**, présentée par M. Maurice Roy.

En l'absence d'échanges de chaleur par rayonnement les deux principes de la thermodynamique et les relations d'Onsager assurent l'unicité au problème mixte de thermoélasticité dynamique du corps anisotrope. Les formules (8) et (9) généralisent la formule de Clapeyron.

Soient x et y deux fonctions continues de t sur $[0, \infty[$. Si l'on note $\int_t = \int_0^t - \int_t^{2t}$ alors

$$(a) \qquad \int_t [x(2t-v)y(v) + y(2t-v)x(v)]\,dv \equiv 0.$$

Si en outre x et y sont nulles à l'origine et dérivables sur $[0, \infty[$ on a

$$(b) \qquad \int_t [x(2t-v)\dot{y}(v) + y(2t-v)\dot{x}(v)]\,dv \equiv 2x(t)y(t).$$

(a) et (b) se déduisent des relations mentionnées au début d'une Note précédente ([1]) compte tenu de la bilinéarité en x et y de l'opération $\int_t x(v)\,y(v)\,dv$. Par mesure de simplicité les conditions imposées à x et y sont plus restrictives qu'en ([1]).

Pour $t<0$ le solide thermoélastique fini de surface S, de volume V, est au repos à la température uniforme T de l'extérieur et exempt de contraintes. Pour $t>0$, τ est l'écart à T, $\vec{u}$ le déplacement, s l'entropie spécifique, $\vec{q}$ le flux de chaleur par conduction. σ_{ij} est le tenseur des contraintes, $\varepsilon_{ij}=(1/2)[(\partial u_i/\partial x_j)+(\partial u_j/\partial x_i)]$ celui des déformations. La densité $\rho(x)$ est supposée fonction continue de x et strictement positive.

On a en tout point :

$$\sigma_{ij} = \Lambda_{ij,hk}\varepsilon_{hk} - T^{-1} l_{ij}\tau,$$
$$\rho T s = l_{ij}\varepsilon_{ij} + \rho C_v \tau,$$

(C_v, chaleur spécifique en l'absence de déformation), avec

$$\Lambda_{ij,hk} = \Lambda_{ji,hk} = \Lambda_{ij,kh}; \qquad \Lambda_{ij,hk} = \Lambda_{hk,ij}; \qquad l_{ij} = l_{ji}.$$

Ces équations ainsi que les deux dernières conditions de symétrie des coefficients d'élasticité isotherme Λ et des chaleurs latentes l résultent de l'application des premier et second principes sous les hypothèses suivantes [*cf.* par exemple ([5]), p. 89-90] :

Variables d'état : τ, ε_{ij}; réversibilité mécanique; $\tau/T \ll 1$; petites déformations pour tout t.

Remplaçons le tenseur symétrique x_{ij} par le vecteur $\vec{x}$ à six composantes :

$$x_1 = x_{11}, \quad x_2 = x_{22}, \quad x_3 = x_{33}, \quad x_4 = \sqrt{2}\, x_{23}, \quad x_5 = \sqrt{2}\, x_{31}, \quad x_6 = \sqrt{2}\, x_{12},$$

de sorte que

$$x_{ij} y_{ij} = x_i y_i = \vec{x} . \vec{y},$$

et le tenseur $\Lambda_{ij,hk}$ par $\overline{\overline{\Lambda}}$, tenseur symétrique (6×6) de composantes Λ_{ij} telles que

$$\Lambda_{ij,hk} x_{ij} y_{hk} = \Lambda_{ij} x_i y_j = \vec{x} . \overline{\overline{\Lambda}} \vec{y}.$$

(Ainsi $\Lambda_{12} = \Lambda_{11,22}$, $\Lambda_{16} = \sqrt{2}\, \Lambda_{11,12}$, $\Lambda_{45} = 2 \Lambda_{23,31}$, ...). Les équations de comportement deviennent

$$\text{(1)} \qquad \vec{\sigma} = \overline{\overline{\Lambda}} \vec{\varepsilon} - T^{-1} \tau \vec{l},$$

$$\text{(2)} \qquad \rho T s = \vec{l} . \vec{\varepsilon} + \rho C_v \tau.$$

On a en outre la loi de conduction de Fourier :

$$\text{(3)} \qquad \vec{q} = \overline{\overline{K}} \vec{\tau}_{,x} \qquad \left(\vec{\tau}_{,x} = \overrightarrow{\text{grad}}\, \tau \right),$$

avec

$$\vec{\alpha} . \overline{\overline{K}} \vec{\alpha} \geqq 0, \qquad \forall \vec{\alpha} \neq \vec{0} \qquad \text{(2}^{\text{e}} \text{ principe, irréversibilité thermique)},$$

$K_{ij} = K_{ji}$ (Onsager) [*cf.* par exemple ([5]), Annexes, p. 28], et la loi de conservation

$$\text{(4)} \qquad \text{Div} \vec{q} + \rho T \dot{s} = 0.$$

Pour deux processus réels 1 et 2 quelconques considérés respectivement aux instants t_1 et t_2 le principe des travaux virtuels s'écrit

$$\text{(5)} \qquad \int_V \left[\vec{\sigma}_1 (x, t_1) . \dot{\vec{\varepsilon}}_2 (x, t_2) + \rho (x)\, \ddot{\vec{u}}_1 (x, t_1) . \dot{\vec{u}}_2 (x, t_2) \right] dV = \sum \vec{Q}_1 (t_1) . \dot{\vec{u}}_2 (t_2),$$

où la sommation $\sum$ est étendue aux forces de masse et de surface données $\vec{Q}$. $\dot{G}(x, t)$ désigne la dérivée partielle $(\partial / \partial t)\, G(x, t)$.

Par des transformations simples des termes de (5) compte tenu des équations (1), (2), (3), (4) et application de la formule d'Ostrogradski [*cf.* par exemple ([7])], (5) se met sous la forme

$$\text{(6)} \qquad \int_V \left[\vec{\varepsilon}_1 (t_1) . \overline{\overline{\Lambda}} \dot{\vec{\varepsilon}}_2 (t_2) + \rho \ddot{\vec{u}}_1 (t_1) . \dot{\vec{u}}_2 (t_2) + T^{-1} C_v \rho \tau_1 (t_1)\, \dot{\tau}_2 (t_2) + T^{-1} \vec{\tau}_{1,x} (t_1) . \overline{\overline{K}} \vec{\tau}_{2,x} (t_2) \right] dV$$
$$= \sum \vec{Q}_1 (t_1) . \dot{\vec{u}}_2 (t_2) - T^{-1} \int_S \tau_1 (t_1)\, \vec{q}_2 (t_2) . d\vec{S}$$

$\left(d\vec{S}\right.$, vecteur normal à S orienté vers l'extérieur$\left.\right)$, où la dépendance en x n'est plus indiquée.

On pose

$$\mathcal{V}(t) = \frac{1}{2}\int_V \left[\vec{\varepsilon}.\overline{\overline{\Lambda}}\,\vec{\varepsilon} + \rho T^{-1} C_v \tau^2\right] dV,$$

potentiel thermoélastique de Biot ([2]);

$$\mathcal{E}(t) = \frac{1}{2}\int_V \rho \dot{\vec{u}}.\dot{\vec{u}}\, dV,$$

énergie cinétique totale;

$$\Gamma(t) = T^{-1}\int_0^t \int_V \vec{\tau}_{,x}(v).\overline{\overline{K}}\,\vec{\tau}_{,x}(v)\, dv\, dV \quad (\geq 0),$$

entropie thermique produite entre o et t.

On écrit (6) en prenant pour champs 1 et 2 le champ réel $\{\vec{\varepsilon}, \vec{u}, \tau, \vec{q}\}$ aux instants

$$t_1 = v, \qquad t_2 = v,$$

puis

$$t_1 = 2t - v, \qquad t_2 = v,$$

et intégrant convenablement en v les expressions obtenues.

On a entre autres les résultats partiels

$$\int_t \vec{\varepsilon}(2t - v).\overline{\overline{\Lambda}}\,\dot{\vec{\varepsilon}}(v)\, dv = \frac{1}{2}\int_t \Lambda_{ij}[\varepsilon_i(2t - v).\dot{\varepsilon}_j(v) + \varepsilon_j(2t - v).\dot{\varepsilon}_i(v)]\, dv$$
$$= \vec{\varepsilon}(t).\overline{\overline{\Lambda}}\,\vec{\varepsilon}(t) \qquad [\text{compte tenu de } b]$$

car $\vec{\varepsilon}(x, 0) = 0$, $\forall x \in V$,

$$\int_t \vec{\tau}_{,x}(2t - v).\overline{\overline{K}}\,\vec{\tau}_{,x}(v)\, dv = \frac{1}{2}\int_t K_{ij}[\tau_{,x_i}(2t - v)\tau_{,x_j}(v) + \tau_{,x_j}(2t - v)\tau_{,x_i}(v)]\, dv$$
$$= 0 \qquad [\text{compte tenu de } (a)].$$

d'où les deux expressions fondamentales :

$$(7a) \quad \mathcal{V}(t) + \mathcal{E}(t) + \Gamma(t) = \sum \int_0^t \vec{Q}(v).\dot{\vec{u}}(v)\, dv - T^{-1}\int_S d\vec{S}\int_0^t \tau(v).\vec{q}(v)\, dv,$$

$$(7b) \quad \mathcal{V}(t) - \mathcal{E}(t) = \frac{1}{2}\sum \int_0^t - \int_t^{2t} \vec{Q}(2t - v).\dot{\vec{u}}(v)\, dv$$
$$- \frac{1}{2}T^{-1}\int_S d\vec{S}\int_0^t - \int_t^{2t} \tau(2t - v).\vec{q}(v)\, dv.$$

Conséquences. — I. *Unicité*. — Soient S_Q et S_u, S_τ et S_q deux partitions de S.

On se donne $\vec{Q}(t)$ dans V et sur S_Q, $\vec{u}(t)$ sur S_u, $\tau(t)$ sur S_τ, $\vec{q}(t)$ sur S_q, $\forall t \in [0, \infty[$, ainsi que les conditions initiales

$$\vec{u}(x, 0) = \vec{u}_0(x), \qquad \dot{\vec{u}}(x, 0) = \vec{v}_0(x), \qquad \tau(x, 0) = \tau_0(x), \qquad \forall x \in V,$$

toutes fonctions « suffisamment régulières » en x et t.

La combinaison $(7a)-(7b)$ pour le champ différence des deux champs solutions éventuelles conduit à

$$2\mathcal{E}(t)+\Gamma(t)=0, \qquad \forall t>0,$$

d'où résulte $\mathcal{E}(t)=0$, puisque $\Gamma(t)\geqq 0$ et $\mathcal{E}(t)\geqq 0$, et par suite l'unicité.

Ainsi s'avèrent superflues, hormis les hypothèses de symétrie, les restrictions habituelles relatives à la matrice des coefficients d'élasticité dans les problèmes de l'unicité en thermoélasticité dynamique (7) de même que dans le cas plus particulier de l'élasticité dynamique isotherme ou adiabatique [(3), (6)].

Si, d'une part, le lien entre les problèmes de stabilité et d'unicité statique est bien connu [*cf.* par exemple (4)], ces derniers apparaissent comme nettement distincts du problème de l'unicité dynamique. Le résultat obtenu établit, d'autre part, un rapport entre les deux exigences physiques auxquelles doit répondre une loi de comportement : respect des principes de la thermodynamique et respect de l'unicité dynamique.

II. *Cas isotherme ou adiabatique.* — Dans $(7a)$ et $(7b)$ les intégrales de surface disparaissent et $\Gamma(t)\equiv 0$. Donc pour un solide initialement au repos et exempt de contraintes :

$$(8)\qquad \mathcal{V}(t)=\frac{1}{2}\sum\int_0^t \vec{Q}(v).\dot{\vec{u}}(v)\,dv+\frac{1}{4}\sum\int_0^t-\int_t^{2t}\vec{Q}(2t-v).\dot{\vec{u}}(v)\,dv,$$

et une formule analogue pour $\mathcal{E}(t)$.

III. *Thermoélasticité quasi statique* $[\mathcal{E}(t)\equiv 0]$. — Si, outre les conditions initiales formulées en II, $\tau(x, 0)=0$, $\forall x\in V$, alors

$$(9)\quad \mathcal{V}(t)=\frac{1}{2}\sum\int_0^t-\int_t^{2t}\vec{Q}(2t-v).\dot{\vec{u}}(v)\,dv-\frac{1}{2}T^{-1}\int_S d\vec{S}\int_0^t-\int_t^{2t}\tau(2t-v).\vec{q}(v)\,dv.$$

(8) et (9) généralisent la formule de Clapeyron : $(1/2)\sum\vec{Q}.\vec{u}$ du solide élastique.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 41.

(2) M. A. Biot, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 244.

(3) Gurtin et Toupin, *Quart. Appl. Math.*, 23, 1964, p. 79-81.

(4) R. Hill, *J. Mech. Phys. Solids*, 5, 1957, p. 235.

(5) J. Mandel, Cours de Mécanique de l'École Polytechnique, (1re Division, 1964-1965).

(6) F. Neumann, *Vorlesungen über die Theorie der Elastizität der festen Körper und des Lichäthers*, Teubner Leipzig, 1885.

(7) J. H. Weiner, *Quart. Appl. Math.*, 15, 1957, p. 102-105.

(*Laboratoire de Mécanique des Solides de l'École Polytechnique,*
17, rue Descartes, Paris, 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale des effets d'un changement brusque de profondeur sur le passage d'une houle en canal. Installation et résultats généraux.* Note (*) de M. **Clovis Marcou** et Mme **Hanna Witkowska**, transmise par M. Henri Villat.

Les altérations des caractéristiques d'une houle de laboratoire sous l'action d'une discontinuité du fond sur lequel elle se propage ont fait l'objet d'études diverses tant théoriques qu'expérimentales [*cf.* (1) à (4)]. Depuis plusieurs années on a poursuivi aux Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble [*cf.* (5), (6)] des recherches théoriques et expérimentales sur ce sujet.

L'installation que nous avons utilisée comprend principalement un canal de 22 m de longueur, de 50 cm de largeur et de 50 cm de hauteur. Le générateur à houle est un dispositif classique à trois barres [*cf.* (7), (8), (9)]. Signalons que grâce à l'étanchéité du volet du batteur nous avons éliminé la circulation périodique de petites masses d'eau entre batteur et paroi qui était la cause de nombreux phénomènes parasites. Ce détail de construction est considéré maintenant dans la littérature comme la condition indispensable pour obtenir des phénomènes réguliers. Le système d'entraînement, un groupe Ward-Léonard de 5 ch de puissance, réglé en vitesse au 1/1000, actionne le générateur à houle dont le volet batteur, au cours de nos essais, a fonctionné en position piston.

Le seuil constituant un fond horizontal relevé occupait la moitié aval du canal, il était réalisé par un plateau de 9,80 m de longueur, fait de sept panneaux de « lucoflex », assemblés et reposant sur 42 vérins réglables. En fait, trois positions seulement ont été utilisées; elles correspondaient à des hauteurs d'eau h au-dessus du seuil égales à 15, 20 et 25 cm, pour une hauteur d'eau amont de 30 cm, constante au cours de tous les essais.

En vue de tester l'influence sur l'écoulement, de l'arête vive du seuil, le plan horizontal de celui-ci a été raccordé au fond normal du canal au moyen de profils qui ont présenté trois types, quart de rond, plan incliné à 45° et plan vertical, ce qui a permis de déterminer le rôle de la forme de transition. Dans la partie terminale du canal, à la suite du seuil, était disposé un amortisseur constitué par un massif prismatique triangulaire en caillebotis dont le coefficient de réflexion, pour la houle fondamentale incidente (fonction de la période et du niveau d'eau moyen) était de l'ordre de 10 %.

L'instrument essentiel de nos mesures a été l'enregistrement de houle S. M., maintes fois décrit, et dont le principe est donné dans (10) et (11). Les enregistrements effectués en amont, et au-dessus de l'obstacle, en de nombreux points (*figure*), interprétés par l'analyse harmonique, fournissaient les éléments nécessaires aux calculs des amplitudes, des phases

TABLEAU I.

	Profil de transition.	Position.	Fondamental. γ (%).	R (%).	ε (cm).	Tr.	Harmonique 2. γ (%).	R (%).	ε (cm).	Tr.
Petites cambrures.	Droit	Amont	1,15	6,87	0,007	–	0,05	33,00	0,001	–
	Oblique		1,06	6,89	0,003	–	0,05	27,00	0,002	–
	Arrondi		1,11	7,87	0,009	–	0,14	68,30	0,011	–
	Droit	Aval	1,31	3,66	0,018	1,14	0,21	17,30	0,004	4,20
	Oblique		1,30	2,94	0,009	1,22	0,28	27,00	0,003	5,60
	Arrondi		1,24	3,83	0,001	1,12	0,32	23,00	0,001	2,29
Moyennes cambrures.	Droit	Amont	2,02	6,52	0,003	–	0,22	66,00	0,005	–
	Oblique		1,98	5,14	0,005	–	0,14	45,40	0,007	–
	Arrondi		2,22	6,26	0,008	–	0,44	18,40	0,001	–
	Droit	Aval	2,44	6,69	0,003	1,20	0,60	12,80	0,001	2,73
	Oblique		2,54	5,58	0,003	1,28	1,09	8,44	0,006	7,78
	Arrondi		2,60	5,24	0,012	1,17	1,00	6,24	0,006	2,27
Fortes cambrures.	Droit	Amont	3,54	8,15	0,015	–	0,46	23,00	0,002	–
	Oblique		3,96	6,33	0,012	–	0,87	15,00	0,006	–
	Arrondi		3,66	10,29	0,000	–	0,45	34,50	0,002	–
	Droit	Aval	4,04	5,18	0,020	1,14	2,22	8,18	0,003	4,83
	Oblique		4,67	4,62	0,021	1,18	2,80	5,13	0,004	3,22
	Arrondi		4,12	1,87	0,009	1,12	2,62	6,72	0,006	5,82

TABLEAU II.

	h (cm).	Fondamental. T = 0,819 s.		T = 1,064 s.		T = 1,3193 s.		Harmonique 2. T = 0,409 s.		T = 0,532 s.		T = 0,659 s.	
γ (%)...	–	0,83	5,49	0,50	4,07	0,94	3,06	0,07	0,36	0,09	0,41	0,15	0,50
R (%)...	30	15,50	2,06	1,64	2,72	19,21	2,47	80	25	50	24	57	90
	25	14,80	2,72	3,10	0,89	16,55	6,54	90	28	40	13	80	40
γ (%)...	–	1,15	3,64	0,79	2,70	1,09	1,80	0,07	0,43	0,10	0,38	0,13	0,44
R (%)...	30	11,10	3,71	19,98	6,70	15,61	6,98	60	90	95	52	70	30
	20	7,63	2,81	19,31	6,83	10,18	3,41	100	25	73	13	30	66
γ (%)...	–	1,02	5,08	0,69	3,54	0,48	2,88	0,08	0,34	0,11	0,46	0,06	0,40
R (%)...	30	3,90	7,70	7,57	8,15	27,24	19,54	57	25	66	23	95	30
	15	11,15	3,00	3,60	5,18	16,64	6,65	100	15	30	8	80	3

et des écarts quadratiques moyens, suivant des techniques de calculs mises progressivement au point aux Laboratoires de Grenoble. Rappelons que cette technique permet de séparer les ondes incidentes et les ondes réfléchies, tant fondamentales qu'harmoniques. Les périodes des houles utilisées, mesurées à 1/1000 de seconde près, $T = 0{,}819$, $1{,}064$ et $1{,}319$ s correspondaient, par l'intermédiaire de la formule d'Airy, à des longueurs d'onde respectives de $L_1 = 100$, 150 et 200 cm, en profondeur $h = 30$ cm en amont du seuil. Avec les amplitudes utilisées, la cambrure du fondamental γ variait de 0,5 à 5,5 %.

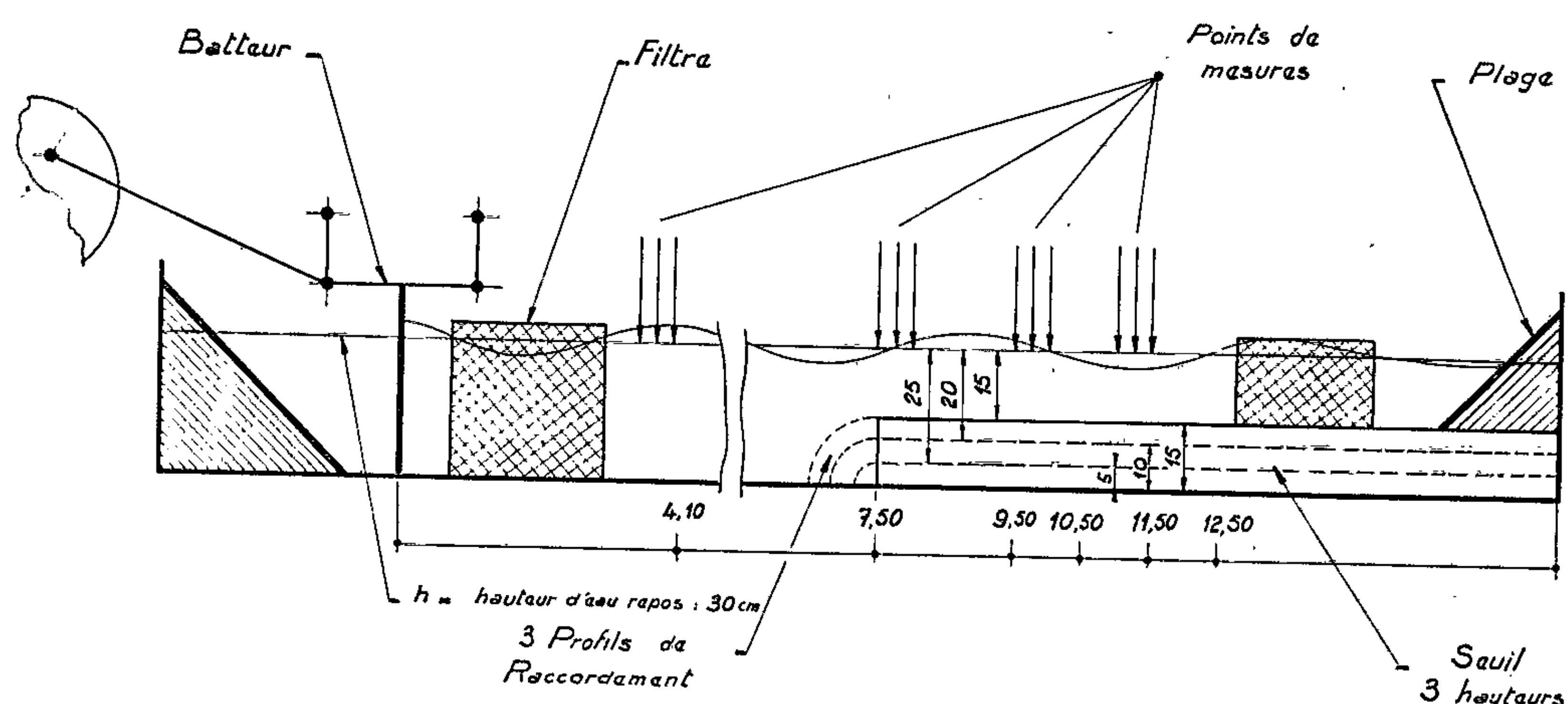
Les essais effectués ont permis de déterminer :

1° le rôle de la géométrie de transition canal-seuil;

2° les variations des coefficients de réflexion de la houle fondamentale et de son premier harmonique incidents;

3° la transformation du spectre de la houle initiale par effet de passage au-dessus de l'obstacle.

Dans le tableau I, on a groupé quelques caractéristiques des houles à l'amont et au-dessus du seuil. On voit que l'influence de la forme des profils de transition est négligeable. Les résultats donnés concernent une



houle de période T = 1,064 s et un seuil de 15 cm de hauteur, pour des petites, moyennes et fortes cambrures [γ, R, ε, $T_r = \gamma\,(\text{aval})/\gamma\,(\text{amont})$ désignent respectivement la cambrure, le coefficient de réflexion, l'écart quadratique moyen et le coefficient de transmission].

En ce qui concerne la réflexion, nous distinguerons :

a. la réflexion « amont » mesurée avant le seuil et qui fait intervenir les obstacles à l'aval (c'est-à-dire le seuil et l'amortisseur);

b. la réflexion « aval » mesurée au-dessus du seuil (due uniquement à l'amortisseur terminal).

Dans le tableau II, on a groupé les résultats de mesure concernant le seuil droit, mettant en évidence la variation des coefficients de réflexion de la houle fondamentale et de son premier harmonique pour quelques cambrures données et pour des hauteurs *h* (à l'amont et au-dessus du seuil) passant de 30 cm dans la portion normale du canal, à 25, 20 et 15 cm au-dessus du seuil. On notera que le coefficient de réflexion de l'harmonique 2 atteint parfois la valeur 100 %; mais il convient de préciser que, dans ce cas,

les valeurs des amplitudes de ces houles étaient de l'ordre des erreurs de mesure, en sorte qu'il convient de considérer cette conclusion avec prudence.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) H. LAMB, *Hydrodynamics*, Cambridge, 1932.
(2) E. F. BARTHOLOMEUSZ, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 54, 1940, p. 106-118.
(3) J. N. NEWMAN, *Propagation of water waves over an infinite step* (*Techn. Report. David Taylor Model Basin*, Washington 7 D. C., 1962).
(4) K. TAKANO, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 622.
(5) P. JOLAS, *Contribution à l'étude des oscillations périodiques des liquides pesants avec surface libre* (*Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Grenoble, 1961).
(6) H. WITKOWSKA, *Évolution de la houle en canal sous l'action d'une variation de la profondeur* (*Thèse de Docteur-Ingénieur*, Grenoble, 1964).
(7) J. GUERREIRO, *Étude expérimentale des oscillations de premier et de second ordre engendrées dans un canal à houle par un batteur piston* (*Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Grenoble, 1960).
(8) J. KRAVTCHENKO, L. SANTON et A. APTE, *Ann. Inst. Polyt. Grenoble*, 2, n° 4, 1953, p. 11-16.
(9) A. APTE, *Recherches théoriques et expérimentales des mouvements des liquides pesants avec surfaces libres* (*Thèse de Doctorat*, Grenoble, 1955).
(10) L. SANTON et C. MARCOU, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1278.
(11) L. SANTON et C. MARCOU, *La Houille Blanche*, n° 3, 1953, p. 411-417.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides,*
44, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une extension non locale du formalisme de Utiyama.* Note (*) de M. **Tiberiu I. Toró**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le formalisme général de l'invariance locale donné par Utiyama se généralise pour le cas non local. On montre que cette extension non locale contient le formalisme local de Utiyama ainsi qu'un cas particulier, tout en obtenant toutes les relations locales connues. On fait une application pour le cas des transformations de jauge non locales.

1. Depuis quelque temps, plusieurs physiciens [1] s'occupent du problème de l'invariance locale et du champ compensateur (champ de jauge) en suivant les implications possibles de celles-ci dans les différents essais de formuler la théorie de l'interaction des particules élémentaires. Ainsi qu'il est connu, la théorie du champ de jauge a commencé de se développer surtout après l'apparition des travaux de C. N. Yang et de R. L. Mills [2] dans lesquels en étendant l'invariance de jauge électromagnétique locale à l'invariance isotopique locale, ils introduisent le champ de jauge, nommé aujourd'hui le champ de Yang-Mills. La théorie générale de l'invariance locale a été élaborée par R. Utiyama [3]. Cette théorie a été étendue et développée par plusieurs auteurs [4] et appliquée ainsi qu'au champ gravitationnel [5]. Dans le travail ci-contre nous souhaitons faire une extension du formalisme de Utiyama pour le cas non local.

2. Considérons un champ quelconque $Q^A(x)$ à N composantes ($A = 1, 2, \ldots, N$) ayant la densité lagrangienne $\mathcal{L}(Q^A, Q^A_\mu)$ avec $Q^A_\mu = \partial Q^A/\partial x_\mu$. Nous allons présumer que l'action est invariante en face d'une transformation infinitésimale effectuée sur les composantes du champ

$$Q^A \to Q^{A'} = Q^A + \delta Q^A$$

ou

$$\delta Q^A(x) = (T_a)^A_B \varepsilon^a Q^B(x). \tag{1}$$

Dans le relation (1), ε^a ($a = 1, 2, \ldots, n$) sont des paramètres arbitraires constants et $(T_a)^A_B$ sont les éléments de matrice de la transformation (les opérateurs infinitésimaux). Supposons que la transformation (1) forme un groupe de Lie, les constantes de structure f^c_{ab} de laquelle satisfont les relations suivantes :

$$\begin{cases} f^c_{ab} = -f^c_{ba}, \quad f^m_{ab} f^l_{mc} + f^m_{bc} f^l_{ma} + f^m_{ca} f^l_{mb} = 0, \\ [T_a, T_b] = T_a T_b - T_b T_a = f^c_{ab} T_c \end{cases} \tag{2}$$

où pour simplifier nous avons supprimé les grands indices des opérateurs infinitésimaux.

Si les paramètres ε^a ne sont plus constants, étant des fonctions arbitraires de x_μ, $\varepsilon^a = \varepsilon^a(x_\mu)$, alors pour assurer l'invariance de l'action envers la transformation

$$\delta Q^A(x) = (T_a)^A_B Q^B \varepsilon^a(x), \tag{3}$$

après Utiyama [3] il est nécessaire d'introduire un champ compensateur $A^a_\mu(x)$ lequel se transforme d'après la loi,

$$\delta A^a_\mu(x) = f^a_{bc} A^c_\mu \varepsilon^b(x) + \frac{\partial \varepsilon^a(x)}{\partial x_\mu} \tag{4}$$

et avec

$$\delta A^a_{\mu,\nu} = f^a_{bc} A^c_{\mu,\nu} \varepsilon^b(x) + f^a_{bc} A^c_\mu \frac{\partial \varepsilon^b}{\partial x_\nu} + \frac{\partial^2 \varepsilon^a(x)}{\partial x_\mu \partial x_\nu}. \tag{5}$$

Le nouveau lagrangien $\mathcal{L}'(Q, A)$, cette fois localement invariant, s'obtient du lagrangien initial $\mathcal{L}$ par la substitution suivante :

$$\frac{\partial Q^A}{\partial x_\mu} \to \nabla_\mu Q^A = \frac{\partial Q^A}{\partial x_\mu} - (T_a)^A_B Q^B A^a_\mu \tag{6}$$

avec

$$\delta \nabla_\mu Q^A = (T_a)^A_B \nabla_\mu Q^B \varepsilon^a(x). \tag{7}$$

Les équations pour A^a_μ se déduisent du lagrangien du champ compensateur libre $\mathcal{L}_0(F^a_{\mu\nu})$, où

$$F^a_{\mu\nu} = \frac{\partial A^a_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial A^a_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{1}{2} f^a_{bc} (A^b_\mu A^c_\nu - A^b_\nu A^c_\mu), \tag{8}$$

avec sa loi de transformation

$$\delta F^a_{\mu\nu} = f^a_{bc} F^c_{\mu\nu} \varepsilon^b(x). \tag{9}$$

L'invariance obtenue dans ce cas se nomme l'invariance locale, à cause de la dépendance de $\varepsilon^a(x)$ de x_μ.

3. Passons maintenant à l'extension du formalisme de Utiyama pour le cas non local. Pour cela nous allons présumer que ε^a sont maintenant des fonctions arbitraires, pas d'un point x_μ, mais d'une paire de points x_μ et ξ_μ dans l'espace de Minkowsky, $\varepsilon^a = \varepsilon^a(x_\mu, \xi_\mu)$. Dans ce cas nous écrirons la transformation infinitésimale du champ de la façon suivante :

$$\delta Q^A(x) = (T_a)^A_B \int \varepsilon^a(x, \xi) Q^B(\xi) d\xi. \tag{10}$$

L'intégrale sur ξ en (10) s'étendra sur l'espace entier de Minkowsky. La loi de transformation sur le champ compensateur aura maintenant l'expression suivante :

$$\delta A^a_\mu = f^a_{bc} \int \varepsilon^b(x, \xi) A^c_\mu(\xi) d\xi + \int \frac{\partial \varepsilon^a(x, \xi)}{\partial x_\mu} d\xi \tag{11}$$

et avec

$$\delta A^a_{\mu,\nu} = f^a_{bc} \int \varepsilon^b(x, \xi) A^c_{\mu,\nu}(\xi) d\xi + f^a_{bc} \int \frac{\partial \varepsilon^b(x, \xi)}{\partial x_\nu} A^c_\mu(\xi) d\xi + \int \frac{\partial^2 \varepsilon^a(x, \xi)}{\partial x_\mu \partial x_\nu} d\xi. \tag{12}$$

De même, $F^a_{\mu\nu}$ dans ce cas se transformera ainsi

$$\delta F^a_{\mu\nu} = f^a_{bc} \int \varepsilon^b(x, \xi)\, F^c_{\mu\nu}(\xi)\, d\xi. \tag{13}$$

On voit que les relations (10)-(13) correspondantes à $\varepsilon^a(x, \xi)$ constituent ainsi une extension du formalisme de Utiyama pour le cas non local. En effet, on peut facilement montrer qu'elles contiennent les relations correspondantes pour le cas local ainsi qu'un cas particulier.

Dans ce but nous choisirons les fonctions $\varepsilon^a(x, \xi)$ sous la forme

$$\varepsilon^a(x, \xi) = \varepsilon^a(x)\, \delta(x - \xi), \tag{14}$$

où $\delta(x - \xi)$ est la fonction bien connue δ de Dirac. En remplaçant (14) dans la relation (10) et en utilisant les propriétés de la fonction δ de Dirac on obtient immédiatement la loi de transformation pour $Q^A(x)$ dans le cas local (3). En faisant les calculs analogues pour les expressions (11)-(13) aussi, nous obtenons à tour de rôle (4), (5) et (9). Si la fonction $\varepsilon^a(x, \xi)$ se considère sous l'aspect suivant :

$$\varepsilon^a(x, \xi) = \varepsilon^a(x)\, \delta(x - \xi) + \rho^a(x, \xi), \tag{15}$$

nous obtiendrons les transformations sur Q^A et A^A_μ dans le cas nommé partiellement — local (15). En effet, après des calculs qui se répètent comme dans le cas non local, nous obtenons

$$\delta Q^A(x) = (T_a)^A_B Q^B \varepsilon^a(x) + (T_a)^A_B \int \rho^a(x, \xi)\, Q^B(\xi)\, d\xi \tag{16}$$

et

$$\delta A^a_\mu = f^a_{bc} A^c_\mu \varepsilon^b(x) + \frac{\partial \varepsilon^a(x)}{\partial x_\mu} + f^a_{bc} \int \rho^b(x, \xi)\, A^c_\mu(\xi)\, d\xi + \int \frac{\partial \rho^a(x, \xi)}{\partial x_\mu}\, d\xi. \tag{17}$$

4. Considérons comme application un champ correspondant à une particule chargée, par exemple le champ électronopositronique. Dans ce cas, $Q^A(x) = \psi(x)$. Nous allons considérer une transformation non locale de la forme

$$\psi(x) \to \psi'(x) = \psi(x) \exp\left[ie \int \alpha(x, \xi)\, d\xi\right]. \tag{18}$$

La transformation infinitésimale correspondante sera

$$\delta\psi = ie \int \alpha(x, \xi)\, d\xi. \tag{19}$$

Ici $\alpha(x, \xi)$ est une fonction arbitraire de x_μ et de ξ_μ. La transformation faite sur le champ compensateur A^a_μ s'écrit de la façon suivante :

$$\delta A_\mu = \int \frac{\partial \alpha(x, \xi)}{\partial x_\mu}\, d\xi \tag{20}$$

ou bien

$$A'_\mu = A_\mu + \int \frac{\partial \alpha(x, \xi)}{\partial x_\mu}\, d\xi. \tag{21}$$

Le champ compensateur dans ce cas — comme il est bien connu — est justement le champ électromagnétique ([3]).

Les transformations (18) et (21) sont les transformations de jauge non locales de l'espèce I et II.

Si dans ces transformations nous mettons $\alpha(x, \xi)$ sous la forme (14),

$$\alpha(x, \xi) = \alpha(x)\,\delta(x - \xi),$$

de (18) et (21) nous obtenons les transformations bien connues de jauge de l'espèce I et II introduites par W. Pauli ([6]).

(*) Séance du 6 septembre 1965.

([1]) *Voir* par exemple : J. Sakurai, *Ann. of Phys.*, 11, 1960, p. 1; Preprint EFINS-60, 1963; S. L. Glashow et M. Gell-Mann, *Ann. of Phys.*, 15, 1961, p. 437; J. Schwinger, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 397 et 1043; 127, 1962, p. 324; K. H. Tzou, *Nuovo Cim.*, 36, 1965, p. 604.

([2]) C. N. Yang et R. L. Mills, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 199.

([3]) R. Utiyama, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.

([4]) *Voir* par exemple : P. Hillion et J. P. Vigier, *Cah. Phys.*, 15, 1961, p. 435; 16, 1962, p. 25, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1113.

([5]) *Voir* par exemple : T. W. B. Kibble, J. *Math. Phys.*, 2, 1961, p. 212; D. Ivanenko, *Atti del Convegno Sulla Relativitá Generale * Problemi dell'Energia e onde Gravitazionalli*, Firenze, 9-12 septembre 1964.

([6]) W. Pauli, *Die Allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik* (*Handbuch der Physik*, 1, Berlin, 1958).

(*Faculté de Physique, Université de Timişoara, boulevard V. Pîrvan 4, Roumanie.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Phénomènes liés à la présence de l'émetteur lorsque la jonction collecteur-base d'un transistor « planar » est soumise à de fortes tensions inverses.* Note (*) de M. **Jean Urgell**, transmise par M. Léopold Escande.

Le claquage de la jonction collecteur-base se produit, pour certains types de transistors « planar », sur l'ensemble de la surface de la jonction plutôt que sur son périmètre.

L'auteur montre, dans ces conditions, que la présence de l'émetteur, même déconnecté, est quelquefois responsable de décharges électriques dans le dipôle collecteur-base.

La jonction collecteur-base de transistors « planar » au silicium est soumise à de fortes tensions inverses pour provoquer l'apparition d'un courant inverse I_c.

La figure 1 représente la coupe d'un transistor « planar » de géométrie circulaire. Lorsque circule un courant inverse, on constate souvent, au microscope, la présence d'une source lumineuse localisée sur le périmètre de la jonction collecteur-base. Les justifications d'un tel claquage

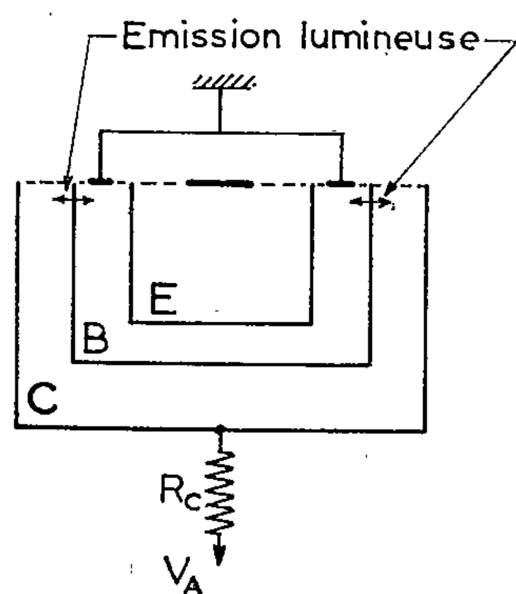


Fig. 1.

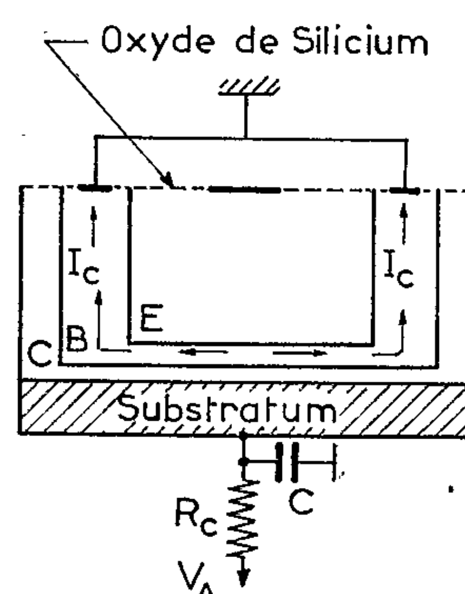


Fig. 2.

sont nombreuses : certains auteurs invoquent surtout la proximité de la couche d'oxyde; d'autres, la courbure de la jonction à ce niveau ([6]).

La figure 2 représente la coupe d'un transistor « planar » formé sur une couche épitaxiale. Sous la zone où sont diffusées les impuretés de base, la profondeur de cette couche à grande résistivité est réduite; elle est, par contre, très grande au niveau du périmètre de la jonction et n'est fonction que des dimensions transversales du transistor.

Sous l'effet d'une tension inverse, le champ électrique a une valeur beaucoup plus grande sous la zone où sont diffusées les impuretés de base que sur le pourtour de la jonction. Le claquage se produit donc dans cette région à champ élevé [([1]), ([2])]; on le vérifie en constatant qu'aucune émission

lumineuse n'apparaît sous la couche d'oxyde au niveau du périmètre de la jonction.

Sur le circuit de la figure 2 utilisant un transistor de type épitaxial, il apparaît, entre collecteur et base, une oscillation de type « bloquée » dès que le courant collecteur dépasse une valeur critique (*fig.* 3 *a*). Ces impulsions sont caractérisées par une fréquence de récurrence très basse : quelques dizaines d'hertz, un temps de descente très court et un temps de montée déterminé par la charge de la capacité de collecteur à travers la résistance R_c (*fig.* 3 *b*).

C'est la forme d'onde sur l'émetteur (*fig.* 3 *c*) qui fixe la fréquence de récurrence du train d'impulsions; en effet, la tension émetteur-base passe brusquement d'une valeur nulle à la valeur de claquage, puis décroît lente-

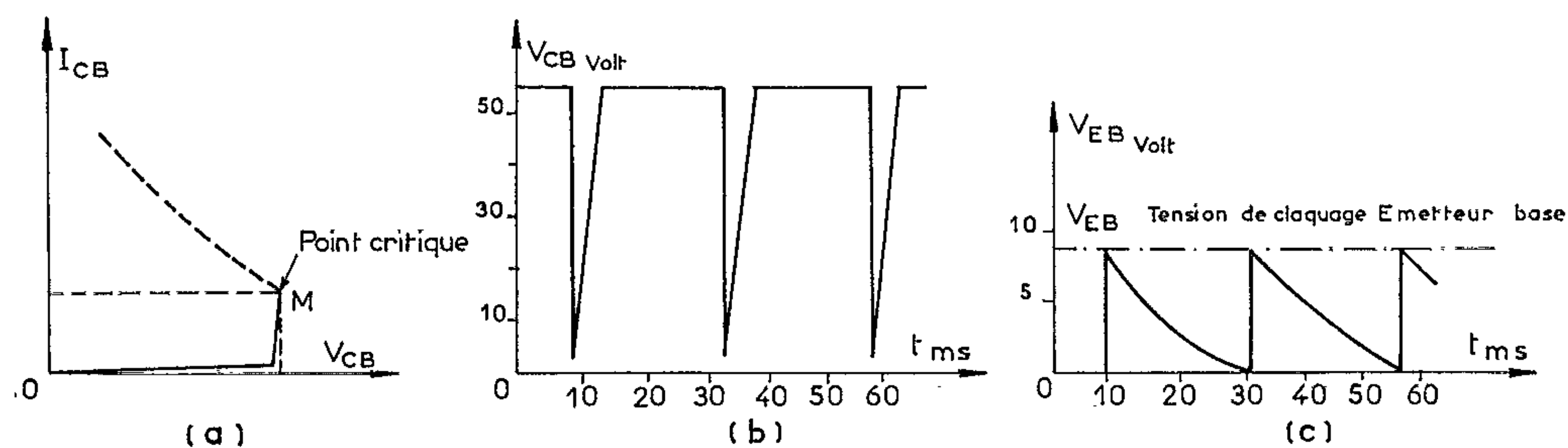


Fig. 3.

ment jusqu'à zéro avant que le cycle recommence. On peut observer, au microscope, une émission lumineuse au niveau de la jonction émetteur-base lorsque la tension sur la jonction atteint la valeur de claquage.

Une mécanisme qui rend compte de l'amorçage de la décharge dans les transistors en régime d'avalanche a été proposé ([3]). Ce mécanisme exige que le courant d'émetteur vérifie :

$$I_e \geqq I_{em} = \frac{26.10^{-3}}{\gamma M R_b},$$

γ, coefficient d'efficacité d'émetteur;
M, coefficient de multiplication sur la jonction collecteur-base;
R_b, résistance totale de base.

Dans le cas de la figure 2 où l'émetteur est laissé déconnecté, le seul courant I_e permis en régime statique est le courant de fuite de la jonction émetteur-base. Le courant collecteur, en circulant dans le matériau de base, développe une tension entre émetteur et base qui est maximale près du centre de l'émetteur. Le courant direct d'émetteur qui vient équilibrer le courant de fuite est donc localisé près du centre de la jonction; entre ce point et la connexion de base, la résistance répartie peut être très grande. En effet, dans les transistors utilisables en régime d'avalanche, la zone de charge d'espace de la jonction collecteur-base s'étend jusqu'à réduire

considérablement la zone de diffusion de base [3]. On peut calculer la valeur de cette résistance dans le cas d'une géométrie circulaire (*fig.* 4) :

$$R \# \frac{\rho}{2\pi e} \operatorname{Log} \frac{X}{x}.$$

X, rayon de l'émetteur;
x, rayon à l'intérieur duquel circule la quasi-totalité du courant d'émetteur;
e, épaisseur restante de la zone de diffusion de base;
ρ, résistivité du matériau de base.

Si l'on prend, par exemple,

$$\frac{X}{x} = 10, \qquad \rho = 1\,\Omega.\text{cm}, \qquad e = 0{,}3\,\mu,$$

on obtient

$$R \# 10^4\,\Omega.$$

Le coefficient M atteignant des valeurs très importantes, quelques milliers, on se rend compte que le courant I_{em}, défini précédemment, peut atteindre des valeurs aussi faibles que quelques nanoampères.

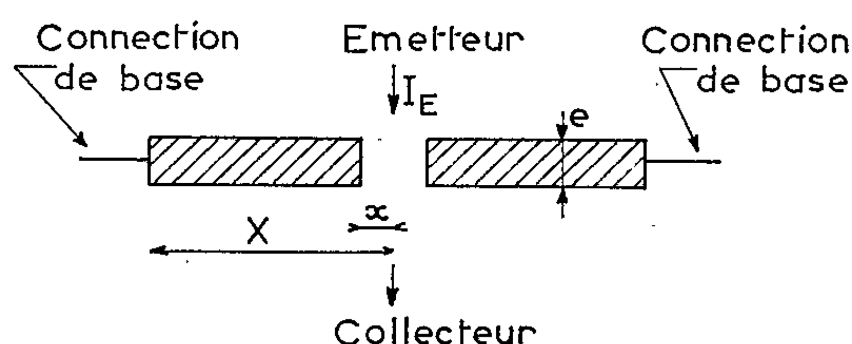


Fig. 4.

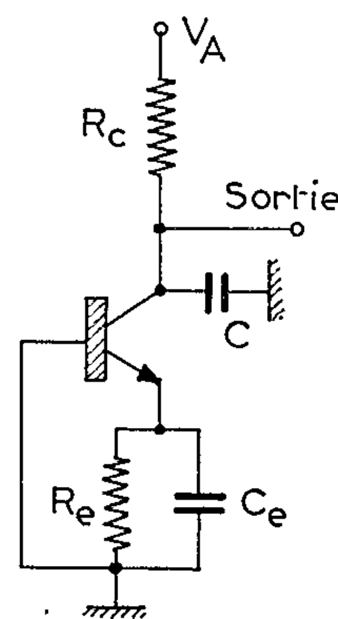


Fig. 5.

Le courant de fuite de la jonction émetteur-base est donc suffisant, dans de nombreux cas : transistors 2 N 706, 2 N 743, pour permettre l'amorçage du mécanisme de décharge au centre de cette même jonction. Une fois amorcée, la décharge est alimentée par les capacités disposées entre la base, d'une part, l'émetteur et le collecteur, d'autre part.

On peut utiliser ce phénomène pour la réalisation d'un oscillateur bloqué (*fig.* 5) dont la fréquence de récurrence est fixée par un réseau $R_e C_e$ disposé entre émetteur et base; il faut prendre certaines précautions dans le choix des résistances pour éviter qu'un état conducteur stable puisse se maintenir [[5], [6]].

Toutefois, dans des circuits plus classiques, l'existence d'une telle décharge rend difficile la protection d'une jonction collecteur-base.

Cette jonction, en effet, peut se détériorer si la valeur de la capacité disposée sur le collecteur est trop grande; en régime statique, le courant de collecteur dû au claquage ne devra pas, dans ce cas, dépasser la valeur critique indiquée sur la figure 3 *a*.

Nous nous efforçons, dans nos recherches actuelles, de déterminer le genre de détérioration que subit la jonction collecteur-base lors d'une décharge de grande énergie.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) G. CONRAD et S. FINE, *Proc. Inst. Electr. Engrs*, 51, 1963, p. 405.
(2) Z. S. GRIBNIKOV, *Soviet Phys.*, 2, 1960, p. 782-784.
(3) J. R. A. BEALE, W. L. STEPHENSON et E. WOLFENDALE, *Proc. Inst. Electr. Engrs*, 104, 1957, p. 394-402.
(4) D. J. HAMILTON, J. F. GIBBONS et W. SHOCKLEY, *Proc. Inst. Electr. Engrs*, 47, 1959, p. 1102-1108.
(5) J. CLOT et J. URGELL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 859.
(6) G. GIBBONS et J. KOCSIS, *I. E. E. E. Transactions on electronic Devices*, avril 1965, p. 193-198.

(*Laboratoire de Génie Électrique,*
2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Émission stimulée de nouvelles transitions infrarouges de l'argon, du krypton et du xénon.* Note (*) de M. **Sylvain Liberman**, présentée par M. Alfred Kastler.

De nouvelles transitions infrarouges stimulées ont été observées : 6 dans l'argon, 4 dans le krypton, 21 dans le xénon. Parmi ces dernières 12 n'ont pas pu être classées : elles font probablement intervenir des niveaux inconnus jusqu'ici.

Poursuivant l'étude de l'émission stimulée de transitions infrarouges dans les gaz rares au moyen d'un laser décrit dans une Note précédente (1), nous avons observé dans la région 2-9 μ, outre un certain nombre de raies déjà connues [(2) à (5)], un total de 31 raies laser nouvelles attribuées à l'argon (6), au krypton (4) ou au xénon (21). Les longueurs d'ondes mesurées sont indiquées dans la colonne 1 du tableau II ci-après. Les longueurs d'ondes calculées écrites en colonne 2 concernent toutes les raies que nous avons observées et pour lesquelles existe une classification plausible donnée en colonne 3. Les indications relatives aux intensités sont données colonne 4 (gaz pur) et 5 (mélange avec l'hélium). Les chiffres 1 à 5 correspondent à cinq classes d'intensité, le passage d'une classe à la suivante correspond grossièrement à un facteur 10; le chiffre 0 signifie évidemment que la raie n'est pas excitée.

Tableau I.

	P_{gaz} (torr).	P_{He} (torr).	i (mA).
Argon	0,06	0	60
	0,02	0,2	35-100
Krypton	0,02	0	50
	0,02	0,2	50
Xénon	0,01-0,06	0	50-130
	0,015	0,3	130

Nous avons étudié l'influence de la pression et du courant sur l'intensité des transitions stimulées; cette étude préalable nous a permis de retenir un petit nombre de conditions typiques — celles figurant dans le tableau I — suffisantes pour la mesure des longueurs d'ondes de toutes les transitions nouvelles. Il est à noter que pour les trois gaz, c'est à basse pression qu'on observe le nombre maximal de transitions stimulées. Dans le cas du néon et du mélange hélium-néon la situation était toute différente.

Toutes les raies nouvelles de l'argon et du krypton se classent de façon satisfaisante. Par contre, nous ne pouvons proposer aucun classement pour 12 raies nouvelles du xénon. Il est raisonnable de penser que ces transitions font intervenir des niveaux inconnus quoique relativement

bas; en effet, dans le xénon, ces niveaux sont assez nombreux, la plupart ont pour parent le niveau $5p^5\,P_{1/2}$ de l'ion Xe^+. Des mesures précises des longueurs d'ondes permettront peut-être de vérifier cette hypothèse et d'identifier certains niveaux. L'attribution de ces raies à des impuretés semble assez peu probable, en effet, l'adjonction, même en proportion

TABLEAU II.

Argon.

λ_{mes} (μ) (vide).	λ_{cal} (vide).	Classification.	Ar pur.	Ar-He.
–	2,0622	$3d[3/2]_2 \rightarrow 4p'[3/2]_2$	2	4
–	2,3139	$3d[1/2]_1 \rightarrow 4p'[1/2]_1$	0	3
–	2,3973	$3d[1/2]_0 \rightarrow 4p'[1/2]_1$	0	3
–	2,5014	$6d'[3/2]_2 \rightarrow 6p[1/2]_1$	2	0
–	2,5494	$5p[5/2]_3 \rightarrow 3d[7/2]_3$	3	3
	2,5512	$5p[1/2]_0 \rightarrow 5s[3/2]_1$		
–	2,5668	$5p'[1/2]_0 \rightarrow 5s'[1/2]_1$	0	3
2,656	2,6550	$5p'[3/2]_1 \rightarrow 3d'[5/2]_2$	0	2
–	2,7364	$5p'[1/2]_1 \rightarrow 3d'[3/2]_2$	2	3
–	2,8783	$5p[5/2]_3 \rightarrow 5s[3/2]_2$	2	2
	2,8843	$5p[3/2]_2 \rightarrow 3d[5/2]_3$		
–	3,1333	$5p[1/2]_1 \rightarrow 5s[3/2]_2$	0	3
4,206	4,2044	$5p[3/2]_2 \rightarrow 3d'[3/2]_2$	3	0
4,714	4,7151	$5p[5/2]_3 \rightarrow 3d'[5/2]_3$	0	2
–	4,9160	$6p'[3/2]_2 \rightarrow 4d'[3/2]_2$	2	0
	4,9213	$5d[5/2]_2 \rightarrow 4f[7/2]_3$		
–	5,1216	$6p[5/2]_3 \rightarrow 4d[7/2]_3$	2	0
	5,1218	$5d[7/2]_3 \rightarrow 4f[9/2]_4$		
5,390	5,3912	$5p[1/2]_1 \rightarrow 3d'[3/2]_2$	2	0
–	5,4680	$5d[7/2]_4 \rightarrow 4f[9/2]_5$	2	0
	5,4694	$5d[7/2]_4 \rightarrow 4f[9/2]_4$		
5,803	5,8038	$4d[3/2]_2 \rightarrow 5p[3/2]_2$	0	3
–	5,8477	$6p[1/2]_0 \rightarrow 6s[3/2]_1$	2	2
6,745	6,7462	$6p[5/2]_3 \rightarrow 6s[3/2]_2$	0	3
–	7,2166	$6p[1/2]_1 \rightarrow 6s[3/2]_2$	0	3

Krypton.

λ_{mes} (μ) (vide).	λ_{cal} (vide).	Classification.	Kr pur.	Kr-He.
–	2,5241	$4d[1/2]_1 \rightarrow 5p[3/2]_2$	0	4
–	3,0672	$6p[1/2]_1 \rightarrow 6s[3/2]_2$	0	2
3,957	3,9568	$5d[3/2]_1 \rightarrow 6p[5/2]_2$	2	3
	3,9584	$7s[3/2]_2 \rightarrow 6p[5/2]_2$		
–	4,3748	$5d[3/2]_1 \rightarrow 6p[3/2]_2$	3	0
	4,3767	$7s[3/2]_2 \rightarrow 6p[3/2]_2$		
4,993	4,9997	$4d'[3/2]_1 \rightarrow 6p[1/2]_1$	1	1
5,132	5,1312	$6s[3/2]_1 \rightarrow 5p'[3/2]_2$	2	2
	5,3000	$5d[3/2]_1 \rightarrow 6p[1/2]_0$	3	3
	5,3019	$5d[3/2]_2 \rightarrow 6p[5/2]_2$		
–	5,5863	$6d[7/2]_4 \rightarrow 4f[9/2]_5$	3	3
–	5,6306	$6d[3/2]_2 \rightarrow 4f[5/2]_3$	2	2
7,365	7,3625	$4f[9/2]_5 \rightarrow 5d[7/2]_4$	2	2

Xénon.

λ_{mes} (μ) (vide).	λ_{cal} (vide).	Classification.	Xe pur.	Xe-He.
–	2,6276	$5d\,[5/2]_2 \rightarrow 6p\,[5/2]_2$	4	0
–	2,6518	$5d\,[3/2]_1 \rightarrow 6p\,[1/2]_0$	3	0
2,665	2,6673	$7d\,[1/2]_1 \rightarrow 6p'[3/2]_1$	1	0
–	3,1078	$5d\,[5/2]_3 \rightarrow 6p\,[3/2]_2$	3	0
–	3,2748	$5d\,[3/2]_2 \rightarrow 6p\,[1/2]_1$	4	0
3,309	3,3094	$8p\,[5/2]_3 \rightarrow 6d\,[5/2]_2$	1	0
–	3,3676	$5d\,[5/2]_2 \rightarrow 6p\,[3/2]_1$	5	4
3,402	3,4024	$6p'[3/2]_1 \rightarrow 7s\,[3/2]_1$	2	1
–	3,5080	$5d\,[7/2]_3 \rightarrow 6p\,[5/2]_2$	5	5
3,542	–	–	2	2
–	3,6219	$5d'[3/2]_2 \rightarrow 7p\,[3/2]_2$	2	0
–	3,6518	$7p\,[1/2]_1 \rightarrow 7s\,[3/2]_2$	3	0
–	3,6798	$5d\,[1/2]_1 \rightarrow 6p\,[1/2]_1$	5	5
–	3,6859	$5d\,[5/2]_2 \rightarrow 6p\,[3/2]_2$	5	0
3,713	–	–	2	2
3,719	–	–	2	0
–	3,8697	$5d'[5/2]_3 \rightarrow 6p'[3/2]_2$	3	4
–	3,8950	$5d\,[7/2]_3 \rightarrow 6p\,[5/2]_3$	4	1
3,927	–	–	1	0
–	3,9966	$5d\,[1/2]_0 \rightarrow 6p\,[1/2]_1$	4	5
4,028	–	–	2	2
–	4,1527	$5d'[5/2]_2 \rightarrow 7p\,[3/2]_1$	4	0
4,182	–	–	1	0
–	4,5393	$5d\,[3/2]_2 \rightarrow 6p\,[5/2]_2$	4	0
4,569	4,5707	$8s\,[3/2]_1 \rightarrow 7p\,[3/2]_1$	2	0
	4,5678	$8p\,[5/2]_2 \rightarrow 6d\,[3/2]_1$		
–	4,6109	$5d'[3/2]_2 \rightarrow 6p'[1/2]_1$	4	0
4,640	–	–	1	0
5,025	5,0244	$5d'[5/2]_2 \rightarrow 6p'[3/2]_2$	3	0
–	5,3566	$5d\,[1/2]_1 \rightarrow 6p\,[5/2]_2$	4	5
5,473	5,4750	$7d\,[5/2]_3 \rightarrow 4f\,[5/2]_3$	2	2
5,501	–	–	1	1
–	5,5754	$5d\,[7/2]_4 \rightarrow 6p\,[5/2]_3$	5	4
5,604	5,6035	$7d\,[7/2]_3 \rightarrow 4f\,[9/2]_4$	3	0
5,692	–	–	2	2
5,913	–	–	0	1
6,132	–	–	1	0
6,312	6,3121	$7d\,[7/2]_4 \rightarrow 4f\,[9/2]_5$	3	0
	6,3155	$7d\,[7/2]_4 \rightarrow 4f\,[9/2]_4$		
7,240	–	–	0	1
–	7,3167	$5d\,[3/2]_2 \rightarrow 6p\,[3/2]_1$	4	5
7,431	7,4315	$6d\,[3/2]_1 \rightarrow 7p\,[3/2]_2$	2	2
–	9,0065	$5d\,[3/2]_2 \rightarrow 6p\,[3/2]_2$	3	0

notable, de divers gaz au xénon, ne fait pas apparaître de transitions stimulées de ces gaz. De plus, de nombreuses transitions du xénon apparaissent lorsqu'il est en très faible proportion dans des mélanges gazeux les plus divers.

Nous n'avons pas trouvé de raie extrêmement intense avec l'argon ou le krypton. Au contraire, avec le xénon plusieurs transitions sont très intenses; enfin nous avons pu noter une forte amplification sur un seul parcours du tube pour les raies 3,5080, 5,5754 et 9,0065 μ [6].

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) J. Brochard et S. Liberman, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6827.

(2) W. L. Faust, R. A. Mc Farlane, C. N. K. Patel et C. G. B. Garrett, *Phys. Rev.*, 133, n° 61, 1964, p. 1476-1486.

(3) J. L. Otto, R. Cagnard, R. Échard et R. der Agobian, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2779.

(4) H. Brunet et P. Laures, *Phys. Lett.*, 12, n° 2, 1964, p. 106.

(5) *Applied Optics*, Supplement on *Chemical Lasers*, 1965, p. 22.

(6) L'absorption par la fluorine gêne considérablement l'émission laser de cette raie.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur le rôle des impuretés pour activer optiquement, dans l'infrarouge lointain, les ondes élastiques des cristaux ioniques.* Note (*) de MM. **Armand Hadni**, **Guy Morlot**, **François Brehat** et **Pierre Strimer**, présentée par M. Jean Lecomte.

Démonstration expérimentale, portant sur cinq phonons caractéristiques, et vingt cristaux d'origines différentes, de la possibilité d'activer les vibrations propres des réseaux ioniques dans l'infrarouge lointain. Les impuretés efficaces sont loin d'être quelconques, ce qui peut expliquer les échecs rencontrés jusqu'à ce jour dans les recherches d'activation. Pour KBr, l'ion Ba^{2+} semble particulièrement actif, seul ou accompagné d'hydroxyles.

1. *Introduction.* — On sait depuis Elliott et Szigeti, que l'introduction d'impuretés chargées dans un réseau de germanium, de silicium, de diamant, devrait permettre de rendre actives toutes les vibrations élastiques du cristal.

L'expérience a permis la détermination de nombreux modes localisés dans des cristaux covalents [(7), (9)] et, plus récemment, dans des cristaux ioniques [(1), (3), (4), (5), (6), (8)]. Par contre, le spectre de phonons n'a pas encore pu être révélé par l'introduction d'impuretés connues, même dans une expérience récente (9), où le silicium était activé simultanément avec B et P. Les seules possibilités connues à ce jour sont les irradiations par des électrons ou des neutrons rapides.

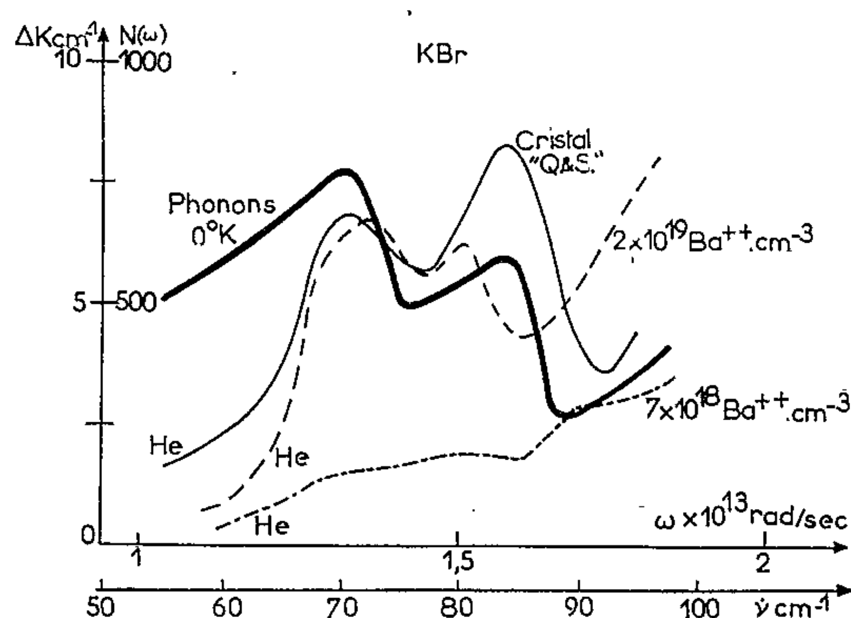


Fig. 1.

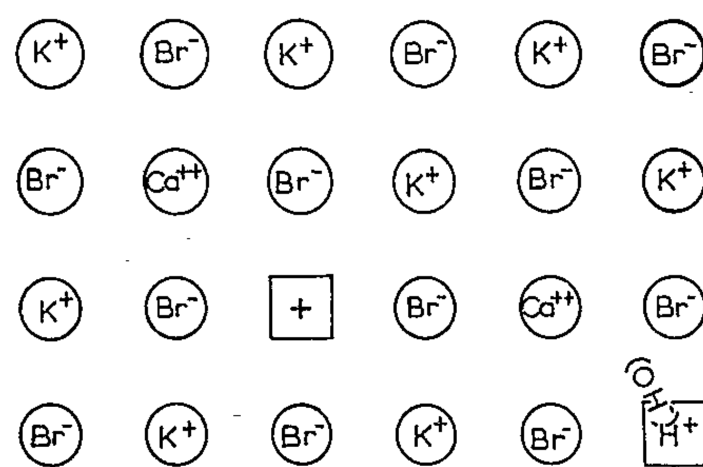


Fig. 2.

Nous avons récemment établi que la supertransparence dans l'infrarouge lointain de tous les cristaux convenablement refroidis (10) ne laissait pas moins subsister parfois une absorption résiduelle de l'ordre du cm^{-1} (10). Dans une dernière Note (2), concernant huit échantillons de KBr d'origines différentes, nous avons montré que cette absorption résiduelle varie beaucoup en intensité avec l'échantillon considéré, mais qu'elle possède une structure bien définie, dont les pics correspondent très sensiblement (*fig.* 1) à ceux de la courbe donnant la densité des modes élastiques

par unité de fréquence. On était donc ramené au problème ([7]) du diamant I : la recherche des impuretés actives, parmi toutes celles que contient l'échantillon, par exemple, en poids : Cl, 10^{-3}; Na, 2.10^{-4}; I, 10^{-4}; Fe, 5.10^{-5}; SO_4, 5.10^{-5}; PO_4, 3.10^{-5}; Ba, 2.10^{-5}; Ca, 10^{-5}; Mg, 10^{-5}; Al, 10^{-5}. Ces impuretés pourraient se présenter sous forme d'ions substitués à ceux du réseau en ne donnant un mode localisé que dans l'infrarouge lointain, puisque ces cristaux sont transparents dans l'infrarouge moyen. On sait par exemple qu'un ion Ba^{2+} peut prendre la place de deux ions K^+, l'un laissant une vacance, l'autre étant remplacé par Ba^{2+}, dont le rayon ionique est très voisin. Le broyage à l'air permet toutefois d'obtenir des pastilles qui présentent, en plus des bandes de H_2O vers 3 500 et 1650 cm^{-1}, plusieurs bandes caractéristiques à 1430, 1130 et 650 cm^{-1}; 3 000, 1490 et 1070 cm^{-1}. On peut penser que le fractionnement du cristal met à nu

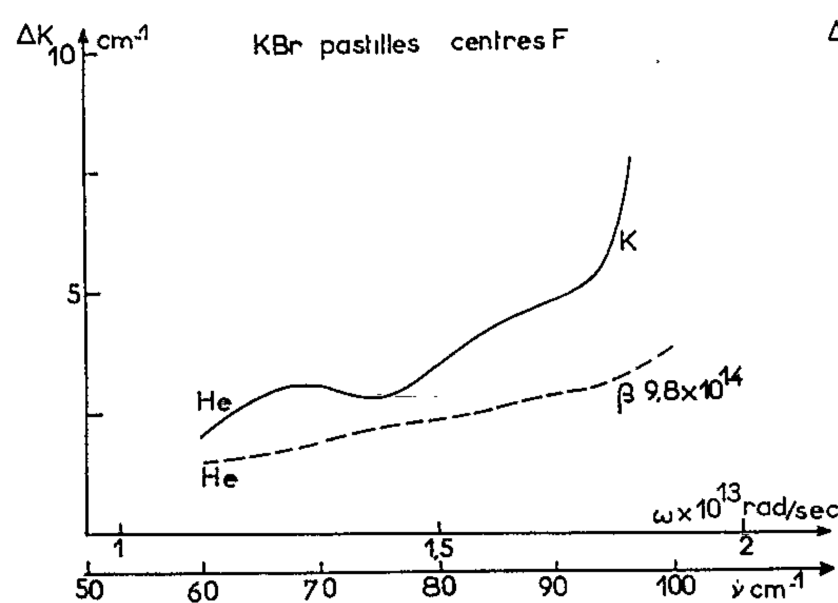


Fig. 3.

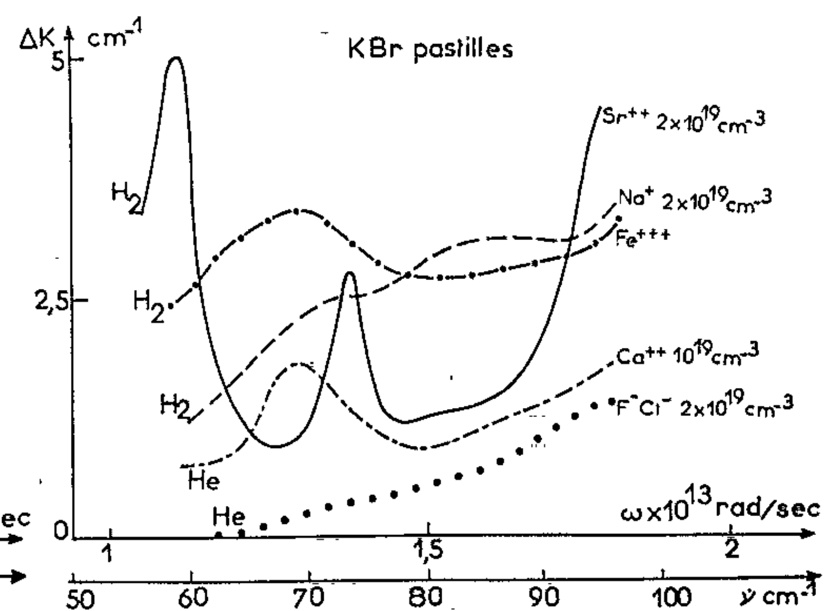


Fig. 4.

les défauts. Une molécule d'eau peut alors s'introduire, s'ioniser, l'ion HO^- venant se lier à Ca^{2+}, et l'ion H^+ prenant la place de la vacance. Ce qui est remarquable, c'est que la pastille, si différente dans son comportement, dans l'infrarouge moyen, donne sensiblement le même spectre infrarouge lointain que le cristal. Il faut donc penser que la présence en faible concentration de groupements légers tels que OH^-, CO_3^{2-} ou H_2O, ne modifie pas l'absorption induite. C'est ainsi qu'une pastille de KBr très pur, qui donne uniquement une faible absorption vers 3 et 6 μ, ne présente plus cette absorption induite dans l'infrarouge lointain, et peut se trouver beaucoup plus transparente que tous les monocristaux du commerce : Ce dernier résultat est important en ce qu'il nous permet de disposer d'une matrice transparente, dont l'absorption résiduelle à basse température, et dans l'infrarouge lointain, se réduit à la bande à 107 μ (93,5 cm^{-1}; $2,70.10^{12}$ c/s; $1,7.10^{13}$ rad. s^{-1}), commune à tous les échantillons étudiés, d'intensité variant peu, et attribuée ([2]) à une bande d'addition, par exemple $2\,TA\,(001) = 2,50 \pm 0,04.10^{12}$ c/s à 90°K, d'après Wood; et $2\,TA\,(001) \simeq 1,7.10^{13}$ rad. s^{-1}, d'après Karo. On utilisera cette matrice pour introduire des impuretés susceptibles de faire appa-

raître les bandes à 120 et 140 μ. Nous savons déjà que H_2O ou CO_2 certainement présents dans la pastille, ne sont pas efficaces et que la nécessité de monocristaux n'est pas aussi impérieuse qu'on l'aurait pensé *a priori*.

2. *Activation des vibrations propres du réseau du bromure de potassium par des défauts physiques.* — La figure 3 montre que les centres F sont assez peu efficaces. Des expériences sur des échantillons irradiés aux neutrons sont en cours.

3. *Activations des vibrations élastiques du réseau du bromure de potassium par des impuretés chimiques connues.* — Nous nous sommes proposé de reprendre successivement toutes les impuretés considérées plus haut dans l'ordre d'importance. Nous avons donc préparé des solutions aqueuses de bromure de potassium contenant des traces connues d'impuretés. Après évaporation de la solution et dessiccation du résidu pendant 4 h

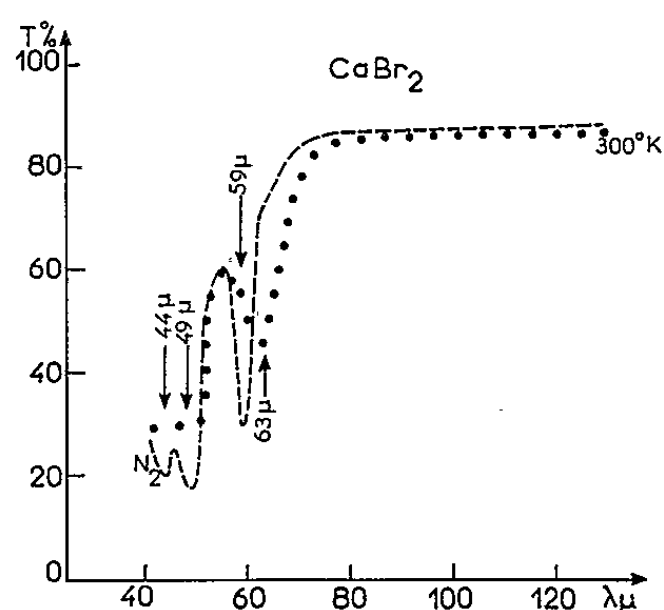


Fig. 5.

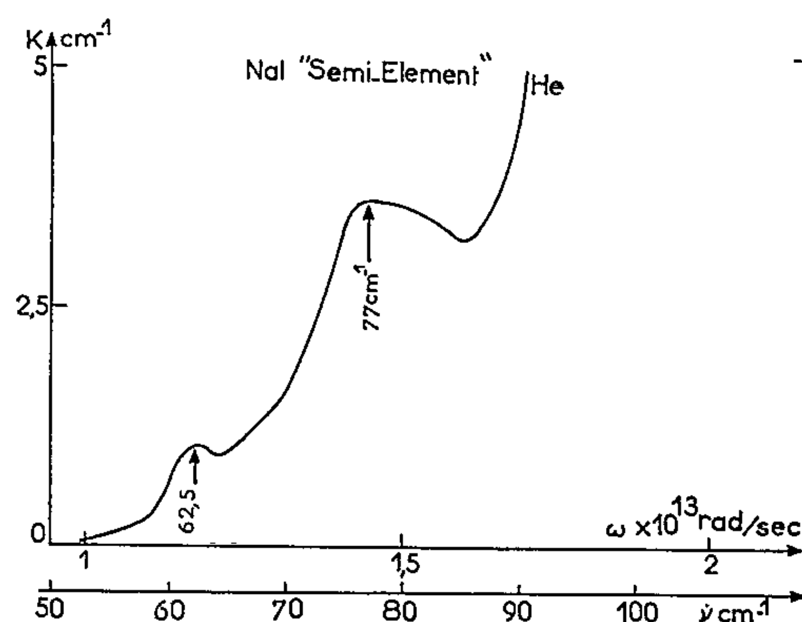


Fig. 6.

à 100°C nous avons formé des pastilles par compression à température ordinaire. Les concentrations d'impuretés indiquées sont des valeurs maximales correspondant à la solution. Des analyses en cours, sur les pastilles mêmes, donneront des renseignements plus précis. Nous avons été surpris de voir que bien peu d'impuretés sont efficaces pour donner des pics d'absorption. Nous voyons sur la figure 4 que Cl^-, F^- et Na^+ ne sont pas efficaces, que Fe^{3+}, Sr^{2+} et Ca^{2+} font apparaître le pic de plus grande longueur d'onde vers 140 μ, et seul, Ba^{2+} (*fig.* 1) permet de révéler remarquablement à 140, et 125 μ (celle-ci donc légèrement déplacée vers les grandes longueurs d'onde), les deux bandes qu'on attendait.

On voit encore, sur la figure 1, que l'absorption induite augmente avec la concentration en baryum, et que de petites variations de position s'observent sur la bande à 140 μ, dans le sens, soit des grandes longueurs d'onde (Ca^{2+} et Fe^{3+} : 145 μ), soit des courtes longueurs d'onde (Sr^{2+} : 136 μ). De plus, une bande intense apparaît vers 170 μ dans le cas de Sr^{2+}. Toutefois, aucune des impuretés considérées, Cl^-, F^-, Na^+, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, ne donne les bandes à 3 000, 1490 et 1070 cm^{-1} de la pastille réalisée à partir du cristal « Q et S », qui doit donc contenir une

autre impureté en concentration importante et que nous recherchons encore. Ba^{2+} et Ca^{2+} introduisent sans doute par ailleurs des modes localisés conditionnés principalement par leurs plus proches voisins Br^-. Nous avons étudié des films minces de $BaBr_2$ et $CaBr_2$, évaporés sous vide, et recouverts *in situ* de paraffine. Les deux composés sont transparents à partir de 120 et 80 μ respectivement. La figure 5 donne le spectre de $CaBr_2$ à deux températures. Pour $BaBr_2$, on retrouve les bandes à 49 et 63 μ, mais une bande intense apparaît à 106 μ (300°K).

4. *Activations, par des impuretés chimiques, a déterminer, des vibrations élastiques d'autres réseaux ioniques :* NaCl, KCl, NaI. — Les pics d'absorption résiduelle, signalés (2) dans le cas de NaCl et de KCl, sont intéressants. Toutefois, il n'y a pas de détermination expérimentale précise des courbes de densité de phonons. Celles-ci se limitent à ce jour à KBr et NaI. C'est pourquoi nous avons concentré nos efforts sur KBr, beaucoup mieux connu à ce point de vue. Toutefois, nous venons d'obtenir (*fig.* 6) une remarquable courbe d'absorption à la température de l'hélium liquide pour un cristal d'iodure de sodium en provenance de « semi-éléments » avec deux minimums de transmission à 130 μ ($77\ cm^{-1}$, $2{,}31.10^{12}$ c/s, $1{,}45.10^{13}$ rad. s^{-1}) et 160 μ ($62{,}5\ cm^{-1}$, $1{,}87.10^{12}$ c/s, $1{,}17.10^{13}$ rad. s^{-1}), dont les fréquences correspondant exactement avec celles des modes (1/2, 1/2, 1/2) LA : $2{,}31 \pm 0{,}05.10^{12}$ c/s, et (001) LA : $1{,}87 \pm 0{,}04.10^{12}$ c/s.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) H. BILZ, K. F. RENK et K. H. TIMMESFELD, *Rotational structure of the localised mode in* KI : NO_2^- (Preprint).

(2) A. HADNI, G. MORLOT, X. GERBAUX, D. CHANAL, F. BREHAT et P. STRIMER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4973.

(3) S. S. JASWAL, *Phys. Rev.*, 137, 1965, p. A 302.

(4) K. F. RENK, *One-phonon lattice absorption and localized modes in the phonon gap of* KJ NO_2^- (Preprint).

(5) A. J. SIEVERS, A. A. MARADUDIN et S. S. JASWAL, *Phys. Rev.*, 138, 1965, p. A 272.

(6) A. J. SIEVERS, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 310.

(7) S. D. SMITH et J. R. HARDY, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 1311.

(8) R. WEBER, *Rev. Phys. Lett.*, 12, 1964, p. 311.

(9) ANGRESS, SMITH et RENK, *Lattice Dynamics*, R. Wallis Editor, Pergamon Press Ltd, 1963, p. 467.

(10) A. HADNI, J. CLAUDEL, X. GERBAUX, G. MORLOT et J. M. MUNIER, *Appl. Optics*, 4, 1965, p. 487.

(*Institut de Physique, Faculté des Sciences, 2, rue de la Craffe, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre infrarouge de la molécule* AuGe. Note (*) de M. **René Houdart**, présenté par M. Jean Lecomte.

1. Le spectre de la molécule AuGe a été obtenu dans le four de King du laboratoire ([3]). On chauffe sous atmosphère d'argon un morceau de germanium enveloppé dans une feuille d'or. Au rouge sombre, il se produit une réaction peu violente avec formation d'un alliage qui se rassemble au fond du four.

2. A 2 600°C, il y a apparition dans l'infrarouge de deux systèmes de bandes que nous avons attribués à la molécule AuGe. En effet, ce spectre apparaît uniquement lorsque l'or et le germanium sont simultanément



Fig. 1. — Spectre de la molécule AuGe au spectrographe Cojan. Spectre étalon : néon, violet à droite.

en présence dans le four. Le degré de pureté des corps utilisés est tel que nous pouvons affirmer que ce spectre ne peut provenir d'une impureté quelconque. Les têtes de bandes pointées ne se trouvent dans aucune table de longueur d'onde.

3. A faible dispersion, les deux systèmes de la molécule AuGe ne montrent qu'un nombre faible de séquences (*fig.* 1). Le système situé dans la région 8 200 Å, que nous avons nommé système A, en présente deux dont une seule nette. Le deuxième système (7 000-7 500 Å), que nous avons appelé système B, n'en laisse voir que cinq dont une seule très nette. Il est à remarquer que le spectre infrarouge de la molécule AuSn ([1]) présentait les mêmes caractéristiques, deux systèmes pauvres en séquences avec une seule nette.

4. Le système A a été photographié à grande dispersion avec un réseau de 600 traits/mm dans le second ordre. Nous n'avons pu mettre en évidence qu'une seule séquence (*fig.* 2). La dispersion peu importante et la largeur des têtes ne nous permet guère d'espérer une précision supérieure à 0,5 cm^{-1} sur les pointés. Il nous a semblé que cette unique séquence pourrait-être divisée en un système de têtes simples et un système de têtes doubles (tableau I)

TABLEAU I.

Nombres d'ondes des têtes simples.

12 206,4	12 188	12 164
12 200,5	12 181	12 154 ?
12 194	12 173	12 139 ?

Nombres d'ondes des têtes doubles.

12 189,7	12 176	12 162
185,7	169 ?	156 ?
12 182,8	12 168	12 148 ?
178,7	164	

TABLEAU II.

Nombres d'ondes des têtes simples.

Séquence $\Delta v = -2$.

2-0	14 228 ?

Séquence $\Delta v = -1$.

1-0	13 988
2-1	13 978
3-2	13 968 ?
4-3	13 958 ?

Séquence $\Delta v = 0$.

0-0	13 744,9 (peu intense)
1-1	13 737,2
2-2	13 729
3-3	13 720

Séquence $\Delta v = +1$.

0-1	13 494 ?

TABLEAU III.

Nombres d'ondes des têtes Q *du système* B *de* AuGe.

Séquence $\Delta v = -1$.

1-0	13 981,3
	983,7 (*)
	955,5
2-1	13 973,0
	976 ?
	978
3-2	13 963
	967 (*)
	968
4-3	13 953
	-
	957

Séquence $\Delta v = 0$.

0-0	13 739,7
1-1	13 732,0
2-2	13 723,9
3-3	13 715
4-4	13 706
5-5	13 696
6-6	13 686 ?

Séquence $\Delta v = +1$.

0-1	13 490,5
	487,5
	485
1-2	13 483
	481 (*)
	-
2-3	13 475,7
	473,2 (*)
	470,6
3-4	13 468
	465 ?
	467 ? (*)
4-5	13 459
	456
	454
5-6	13 449 (*)
	446 (*)
6-7	13 437 (*)

(*) Ces nombres d'ondes ont été calculés à partir des têtes de la branche R dont les distances par rapport aux têtes Q sont de 0,9 à 1,5 cm^{-1}.

5. L'étude à grande dispersion du système B faite avec un réseau de 2100 traits/mm n'a permis de mettre en évidence que quatre séquences; une seule est très contrastée (*fig.* 3). Nous avons, comme pour le système A, été amené à considérer le système comme composé de têtes simples (tableau II) et de têtes doubles (tableau III). La difficulté du classement est due non seulement à cette superposition mais surtout au déplacement

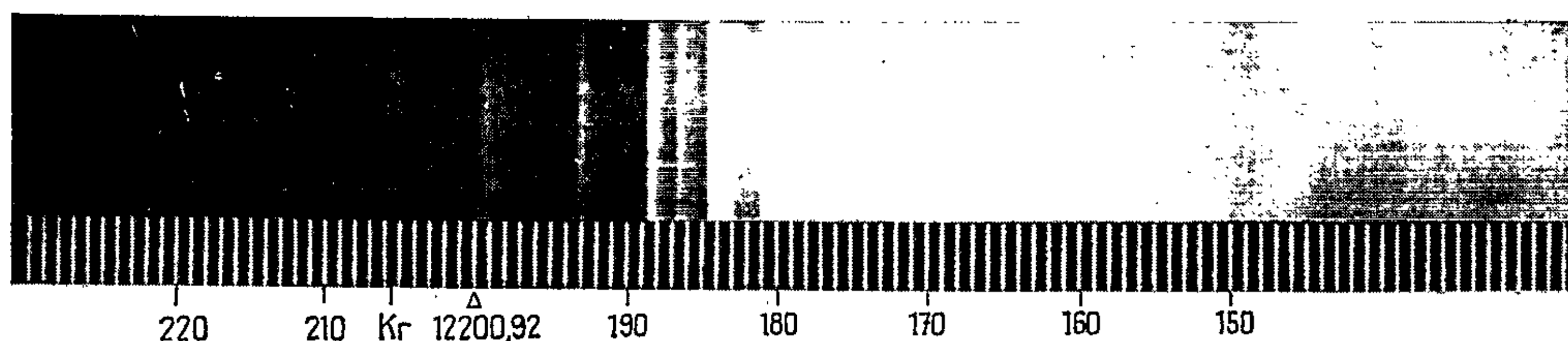


Fig. 2. — Séquence du système A de la molécule AuGe (réseau de 600 traits/mm). Spectre cannelé d'un étalon de Pérot-Fabry de 5 mm d'épaisseur. Étalonnage : Krypton 8190,054 Å.

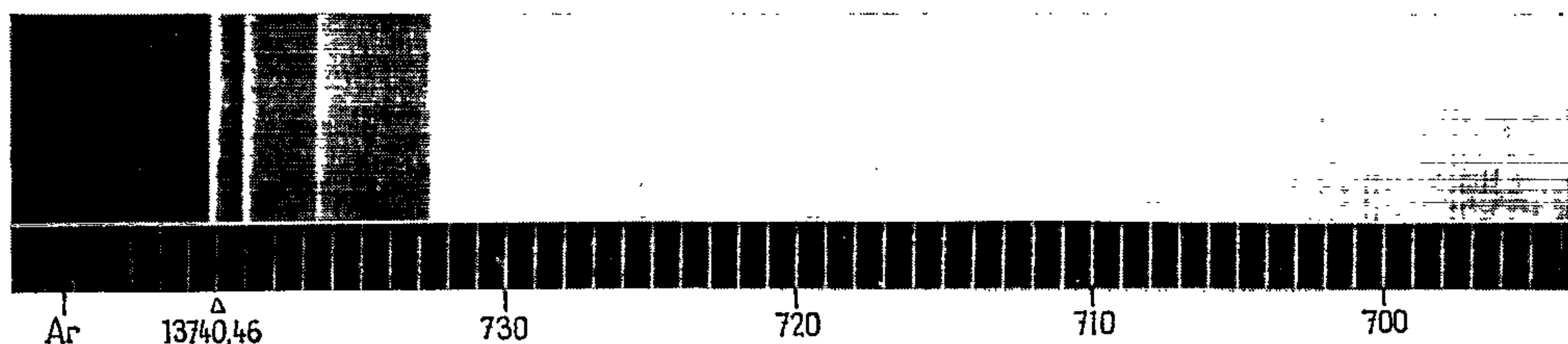


Fig. 3. — Séquence principale du système B (réseau de 2100 traits/mm). Étalonnage par des cannelures données par un étalon de Pérot-Fabry de 5 mm d'épaisseur. Étalonnage : Argon 7 272,936 Å.

isotopique. En effet le germanium est un mélange des isotopes 70 (20 %), 72 (27 %), 73 (8 %), 74 (37 %) et 76 (8 %). L'abondance à peu près équivalente des isotopes 70, 72, 74 et leur déplacement isotopique ($\rho_{74}^{70} = 1{,}02$; $\rho_{74}^{72} = 1{,}01$) sont tels que l'attribution d'une bande à un isotope déterminé est incertaine.

Pour les différentes séquences du classement proposé nous indiquons, dans la mesure du possible, les nombres d'ondes des bandes correspondant aux trois isotopes les plus abondants du germanium.

La précision des pointés est de 0,2 cm^{-1} pour les trois premières têtes doubles de la séquence $\Delta v = 0$. Elle est de 0,5 cm^{-1} pour les autres bandes de cette séquence et pour les deux premières bandes des autres séquences. Quant aux autres bandes, le manque de contraste ne nous permet guère d'espérer mieux que 1 cm^{-1}. Il existe une séquence $\Delta v = -2$ incomplète

et floue qu'il nous a été impossible de classer. Les nombres d'onde des têtes sont :

14 228	14 181	14 164	14 133 ?
14 204	14 180 ?	14 153	14 122 ?
14 195 ?	14 179 ?	14 149 ?	
14 190 ?	14 172 ?	14 143 ?	
14 186	14 169	14 140 ?	

Au classement précédent correspond la formule, pour la branche Q :

$$\nu = 13\,743{,}31 + 242{,}55\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 0{,}56\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left[249{,}64\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 0{,}30\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right].$$

La différence entre le nombre d'onde calculé et le nombre d'onde mesuré est de 0,6 cm^{-1} pour toutes les têtes, sauf pour les deux dernières de la séquence $\Delta v = +1$.

6. Par analogie avec AuSn et d'après l'aspect des têtes doubles, il nous semblerait que les transitions seraient du type ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$ et ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$. Nous n'avons malheureusement pas trouvé parmi les solutions envisagées d'explications satisfaisantes pour les têtes simples.

Nous pouvons déduire les constantes moléculaires suivantes pour la molécule AuGe :

$$\nu_e = 13\,744{,}49\ \text{cm}^{-1};$$
$$\omega'_e = 242{,}55, \qquad \omega''_e = 249{,}64;$$
$$\omega'_e x'_e = 0{,}56, \qquad \omega''_e x''_e = 0{,}30.$$

7. Un argument supplémentaire pour attribuer ce spectre à la molécule AuGe est obtenu en comparant les spectres de AuBa, AuSr et AuCa ([4]), d'une part, et, d'autre part, ceux de AuPb ([2]), AuSn ([1]) et AuGe. Pour ces spectres l'ordre de grandeur de la constante de vibration ω_e est la même dans tous les états :

	ω_e.		ω_e.
AuCa...............	$\simeq$ 220	AuGe...............	$\simeq$ 245
AuSr................	150	AuSn...............	180
AuBa...............	130	AuPb...............	150

Il apparaît nettement, comme il a déjà été signalé ([2]) que la constante moléculaire ω_e croît à peu près dans la même proportion quand le numéro atomique décroît.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

([1]) M. Collette et J. Schiltz, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2092.
([2]) R. Houdart et P. Carette, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5746.
([3]) J. Schiltz, *Ann. Phys.*, 8, 1963, p. 67.

(*Institut de Physique,
Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.*)

EFFET RAMAN. — *Enregistrement instantané de spectres Raman excités par un laser à rubis.* Note (*) de MM. **Michel Delhaye** et **Michel Migeon**, présentée par M. Jean Lecomte.

Après une étude comparative des conditions d'enregistrement instantané d'un spectre Raman avec les lasers à rubis, hélium-néon et argon, un montage utilisant un petit laser à rubis, un spectrographe très lumineux et un récepteur photoélectrique est décrit.

Les sources laser présentent en spectroscopie Raman d'indiscutables avantages sur les sources de lumière non cohérente. Les longueurs d'ondes excitatrices actuellement disponibles sont peu nombreuses; mais on peut prévoir qu'elles se multiplieront au fur et à mesure des progrès de cette technique encore jeune. Toutefois la baisse de sensibilité des récepteurs ([1]) et la diminution d'intensité des spectres de diffusion, quand la longueur d'onde augmente, déterminent le choix d'une source capable de fournir assez d'énergie pendant le temps d'une mesure, nécessairement court si l'on observe une molécule à vie brève. Un laser à rubis de 0,1 J, donne un spectre complet en 500 μs, comme nous le verrons dans la deuxième partie de la présente Note; à partir de cette donnée expérimentale nous avons calculé les énergies que les récepteurs photoélectriques et la loi de diffusion supposée en $1/\lambda^4$ imposent pour obtenir, dans les mêmes conditions, un spectre excité par les lasers à argon et hélium-néon. Nous choisissons les récepteurs photoélectriques, parce qu'ils ont toujours des rendements quantiques supérieurs à ceux des récepteurs photographiques. D'autre part ces rendements sont connus avec plus de précision ([1]).

Dans un même tableau, nous avons porté les énergies ou les puissances que les réalisations commerciales de ces trois types de lasers peuvent d'ores et déjà fournir. Leur comparaison conduit à prévoir le temps de pose dans le cas d'enregistrement simultané de tous les éléments d'un spectre, ou la vitesse de balayage dans le cas d'un enregistrement successif de ces éléments.

De manière à tenir compte également de la baisse de sensibilité des photocathodes vers les grandes longueurs d'ondes, nous avons mentionné, dans la dernière colonne, le rapport entre la sensibilité S_{3000} pour une raie Raman située à 3 000 cm^{-1} et la sensibilité S_0 pour la radiation excitatrice.

Il n'a pas été tenu compte dans ce tableau des qualités purement optiques des spectrographes et spectromètres, qui sont cependant favorables à l'excitation par des grandes longueurs d'ondes. En effet, pour obtenir une même résolution, un spectrographe à réseau peut être muni d'une chambre beaucoup plus ouverte dans le rouge que dans le bleu, c'est-à-dire que la luminosité croît comme le carré de la fréquence. Par contre, les monochromateurs à balayage ne bénéficient pas d'un gain aussi considérable.

	Laser à rubis.	Hélium-néon.	Argon.
λ excitatrice	6 943 Å	6 328 Å	4 880 Å
Nature de la photocathode la mieux adaptée	S 1	S 20	S 20
Sensibilités relatives	1	15,7	40
Énergie calculée pour obtenir un spectre en 500 μs	0,1 J	0,004 J	0,000 57 J
Puissance correspondante	200 W	8 W	1,15 W
Énergie ou puissance actuellement disponible	35 J	50 mW	350 mW
$\frac{S_{3000}}{S_0}$	1	0,1	0,6

Nous constatons que le laser à rubis permet d'obtenir un spectre complet, dans le temps le plus court, ce qui représente un avantage pour l'étude des réactions chimiques. D'autre part, la variation de sensibilité spectrale de la photocathode S 1 est négligeable dans tout le domaine où s'observent les raies Raman.

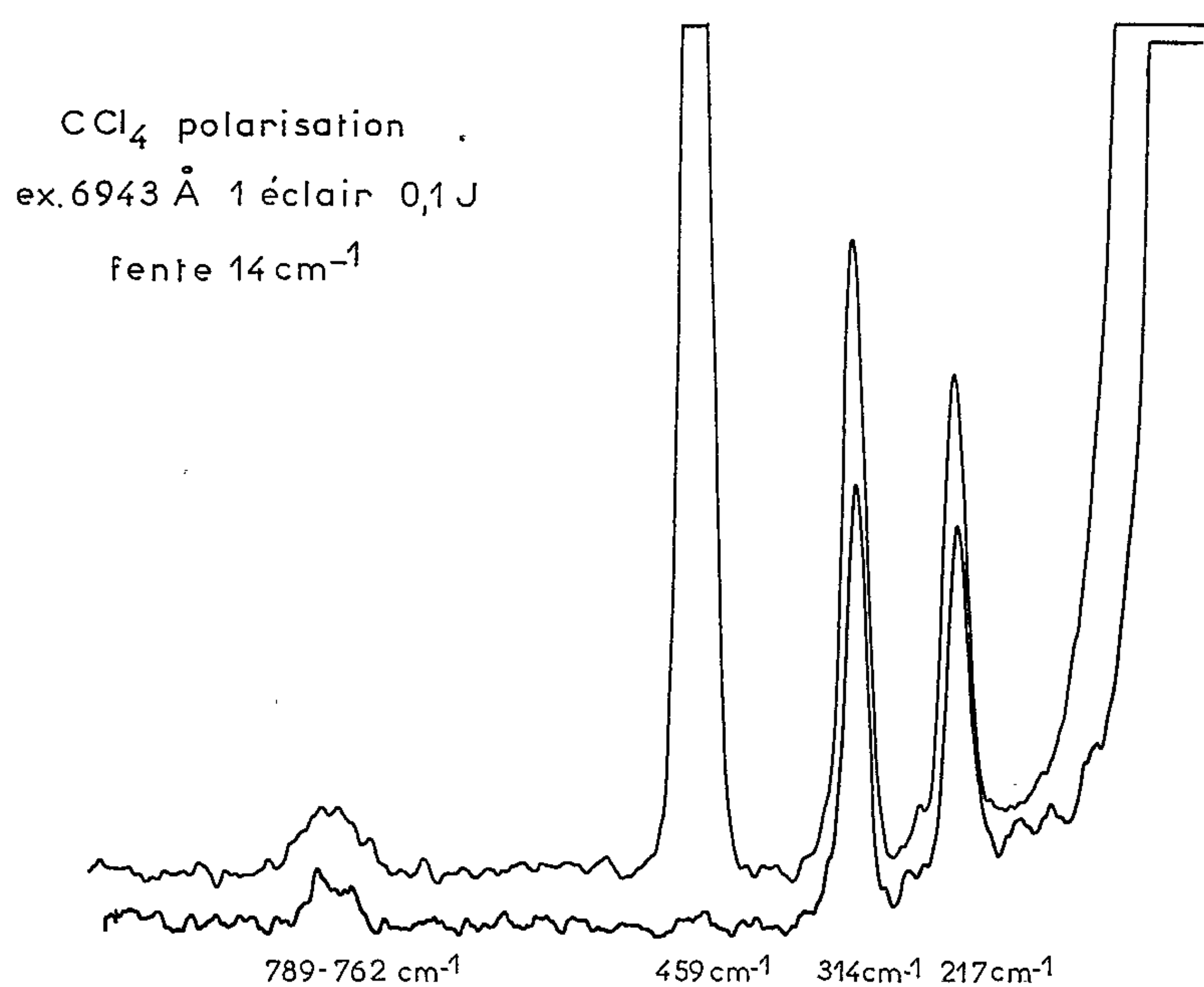
De plus, la faculté d'obtenir les spectres de toutes les substances, même colorées ou photosensibles, avec des mesures de polarisation simples et commodes est de nature à élargir le domaine d'application de la spectroscopie Raman. Pour cet usage, le laser à rubis nous semble particulièrement favorable, puisqu'il émet à une grande longueur d'onde et qu'en un temps de pose très court *s'enregistrent simultanément sur le même récepteur* les deux composantes de polarisation du spectre.

Notre choix s'est donc porté, en premier lieu, sur le laser à rubis, déjà utilisé par quelques chercheurs pour exciter des spectres Raman [(2), (3), (4)]. Une expérience préliminaire (5) avec un très petit laser et un spectrographe à grande ouverture, mais qui s'avérait peu efficient vers 7 000 Å, nous avait semblé suffisamment encourageante pour persévérer dans cette direction.

Nous utilisons le même laser CSF-LA 610 à rubis de petite taille 4 × 40 mm, le pompage optique est réalisé par une lampe au xénon de forme hélicoïdale, alimentée par un condensateur capable de délivrer 370 J. Son constructeur annonce une énergie de 0,1 J dans la raie 6 943 Å.

Le faisceau laser traverse suivant son axe une cuve en verre de réalisation très simple, entièrement soudée, de forme cylindrique terminée par deux faces planes. Le remplissage s'effectue par une tubulure latérale susceptible d'être scellée. Le volume est de 0,24 ml (4 × 20 mm). Un porte-cuve assure automatiquement le centrage par rapport au faisceau laser. Précisons que cette cuve ne comporte pas d'argenture et que le faisceau laser ne la traverse qu'une seule fois. Un double diaphragme interdit au faisceau laser de toucher la paroi cylindrique de cette cuve et élimine la majeure partie de la lumière provenant de la lampe au xénon ou de la fluorescence du cristal. Bien que ces précautions entraînent une perte de lumière, elles s'avèrent absolument indispensables pour obtenir des spectres Raman de haute qualité.

La lumière diffusée, recueillie perpendiculairement au faisceau laser, est projetée par une lentille sur la fente d'un spectrographe à réseau conçu pour diffracter le maximum de lumière à 7 000 Å. De structure identique à un modèle déjà réalisé au laboratoire ([6]), ce spectrographe comporte : un collimateur à miroir F = 1000 mm, un réseau échelette plan, Bausch and Lomb 102 × 102 mm, 1200 traits/mm et divers objectifs de chambre photographique interchangeables. Pour des travaux à moyenne résolution, nous utilisons une optique Oude Delft de 65 mm de focale F/0,75. Le spectre Raman se forme sur la photocathode S 1, sensible dans le proche infrarouge,



d'un tube convertisseur d'image R. C. A. à un seul étage d'accélération électronique. Le spectre apparaît sur l'écran fluorescent au grandissement 1. Une caméra ouverte F/0,95 enregistre cette image sur film Kodak 135 Tri X. L'ouverture de l'obturateur déclenche l'éclair laser par l'intermédiaire d'un thyratron. La dispersion réciproque mesurée sur le film photographique est de 200 cm^{-1}/mm.

Cette solution présente les avantages suivants : le tube photoélectrique à grandissement 1 donne une image où le rapport signal/émission thermique est bien meilleur, à dispersion égale, que celui des tubes « amplificateurs de luminance » à grandissement électrooptique très inférieur à 1. En effet, l'émission thermique élevée de la photocathode S 1 se trouve multipliée sur l'écran par le carré du grandissement. Quant au signal, il ne peut bénéficier en spectroscopie de cette « amplification de luminance », car pour retrouver sur l'écran la dispersion recherchée, il faut compenser

la réduction électrooptique du tube par un grandissement purement optique du spectre projeté sur la photocathode. D'autre part, grâce à la synchronisation de l'éclair laser et de l'obturateur, le récepteur photographique ne voit l'écran que pendant le temps utile et le rapport signal/émission thermique devient excellent. On tire ainsi parti du régime en impulsion imposé par le laser à rubis.

Résultats. — Nous obtenons en un éclair laser le spectre de diverses molécules, par exemple : PBr_3, C_6H_6, $CHCl_3$. La figure représente un enregistrement de CCl_4. Ce spectre, qui donne les deux composantes de la polarisation, est bien résolu, malgré une dispersion modeste, et démontre l'absence de fond continu et des raies parasites de la source excitatrice.

Le laser à rubis montre une très grande aptitude à exciter les spectres des substances colorées : par exemple pour l'équilibre $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, très en faveur de NO_2, rouge très foncé, à la température ordinaire, le spectre complet est obtenu avec quatre éclairs.

Le montage décrit montre les grandes possibilités des lasers à rubis comme source Raman. L'adoption d'un laser fournissant plusieurs dizaines de joules, la réalisation de passages multiples du faisceau excitateur à travers l'échantillon, doivent permettre d'obtenir aisément des spectres de plus faible intensité avec une dispersion bien meilleure, en conservant les avantages précédemment décrits. Nous devons souligner que le tube convertisseur d'image à un seul étage ne possède pas un gain suffisant pour exploiter toute l'information existant au niveau de sa photocathode. Un montage utilisant un tube à photocathode S 1, comportant plusieurs étages, est actuellement réalisé et en cours d'études avec M. Bridoux. Ce dispositif qui permet de tirer un meilleur parti du rendement quantique de la couche photoémissive et d'enregistrer en un éclair laser un spectre à haute résolution, fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) M. Delhaye et M. Bridoux, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2079.
([2]) S. P. S. Porto et D. L. Wood, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 251.
([3]) B. P. Stoicheff, *Xth Colloquium Spectroscopicum internationale*, 1962.
([4]) J. Huriet et M. Minier, *Publ. du G. A. M. S.*, 4, 1964, p. 365.
([5]) M. Migeon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1964, p. 2743.
([6]) M. Bridoux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5620.

(*Faculté des Sciences, Service de Chimie minérale,
Laboratoire de Spectroscopie Raman,
103, rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Amplification du rayonnement d'un laser à CO_2 par du gaz carbonique excité en haute fréquence.* Note (*) de MM. **Robert Farrenq**, **Claude Meyer**, Mlle **Colette Rossetti**, MM. **Lucien Dorbec** et **Pierre Barchewitz**, présentée par M. Alfred Kastler.

Mesure du coefficient d'amplification linéaire du gaz carbonique soumis à un champ excitateur haute fréquence. Détermination du rapport des populations des deux niveaux vibrationnels 00^01 et 10^00. Pour CO_2 pur : $N_{00^01}/N_{10^00} = 1,43$, pour un mélange CO_2 et N_2: $N_{00^01}/N_{10^00} = 1,55$.

Nous avons montré précédemment [(1), (2), (3)] que l'excitation directe par haute fréquence de gaz carbonique et d'azote permettait d'obtenir une émission laser très intense dans les branches P et R des transitions vibrationnelles $00^01 \to 10^00$ et $00^01 \to 02^00$ autour de 10 μ. Nous avons observé les raies P_{10} à P_{30} et R_{19} à R_{21} dans la première transition, P_{14} à P_{28} et récemment R_{19} et R_{21} dans la deuxième transition. [Nous utilisons la notation des raies préconisée par Barker (4), qui sera précisée plus loin.] Nous avons mesuré le coefficient d'amplification de CO_2 pur et de mélanges CO_2 et azote, pour les transitions rotationnelles de la bande $00^01 \to 10^00$.

L'émission laser produite par la cavité passe au centre d'un tube de 1 m de longueur, à fenêtres en bromure de potassium, contenant du CO_2 pur ou un mélange CO_2 et azote dont les puretés sont supérieures à 99,99 %. Le mélange gazeux est excité, comme la cavité laser, par une décharge haute fréquence (20 MHz environ) dont la puissance est de l'ordre de 100 W. L'expérimentation a été conduite en régime gazeux dynamique. La température du gaz à l'intérieur du tube a été évaluée, en fonctionnement, à 330°K à l'aide d'un couple thermoélectrique.

Le rayonnement sortant du tube amplificateur est analysé au moyen d'un spectrographe à réseau Perkin-Elmer à double passage dont la résolvance est de l'ordre de 8 000 à 10 μ.

Si $\mathcal{I}_0(\nu)$ est l'intensité d'une raie ayant traversé le tube amplificateur non soumis au champ excitateur, et $\mathcal{I}(\nu)$ l'intensité de cette même raie après son passage dans le milieu excité, nous définissons le coefficient d'amplification métrique $\alpha(\nu)$ par la loi de Lambert

$$\mathcal{I}(\nu) = \mathcal{I}_0(\nu)\, e^{\alpha(\nu) l}, \tag{1}$$

où l est exprimé en mètres.

Nous avons mesuré le coefficient d'amplification pour toutes les raies suffisamment stables émises par le laser dans la transition $00^01 \to 10^00$. Les intensités $\mathcal{I}(\nu)$ et $\mathcal{I}_0(\nu)$ sont déterminées en valeur relative au moyen d'un enregistreur.

Compte tenu de la faible pression des gaz, la largeur d'une raie est définie par l'effet Doppler. $\alpha(\nu)$ est donné par ([5])

$$(2) \qquad \alpha_{\nu J, \nu' J'} = \frac{8\pi^3}{3h}\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}} |R^{\nu\nu'}|^2 S(J) \left[\frac{N_{\nu J}}{g_J} - \frac{N_{\nu' J'}}{g_{J'}}\right].$$

Nous admettons que les niveaux rotationnels sont en équilibre thermique de Boltzmann à la température de translation T, égale à 330°K, ce qui conduit à l'expression

$$(3) \qquad \alpha_{\nu J, \nu' J'} = \frac{8\pi^3 C}{3kT}\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}} |R^{\nu\nu'}|^2 S(J) \left[N_\nu B_\nu e^{-E_\nu(J)\frac{hc}{kT}} - N_{\nu'} B_{\nu'} e^{-E_{\nu'}(J)\frac{hc}{kT}}\right],$$

M est la masse moléculaire de CO_2;
$|R^{\nu\nu'}|^2$ est la probabilité de transition vibrationnelle $\nu \to \nu'$;
N'_ν et N'''_ν sont respectivement les nombres de molécules dans les états ν et ν' par unité de volume, à la pression de l'expérience;
$E_\nu(J) = B_\nu J(J+1)$, en négligeant le terme de distorsion centrifuge.

Nous noterons par 1 et 2 respectivement le niveau supérieur 00°1 et le niveau inférieur 10°0, par P_J la raie correspondant en émission à la transition $1_{J-1} \to 2_J$ et par R_J celle correspondant à $1_J \to 2_{J-1}$. Avec ces notations, $S(J) = J$ pour les deux branches.

Dans le cas du CO_2 pur, sous une pression de 0,9 torr, le coefficient d'amplification $\alpha(\nu)$ est voisin de 0,11 dans la branche P et de 0,09 dans la branche R. Dans le cas du mélange CO_2 sous une pression de 1,5 torr et azote sous une pression de 1,1 torr, nous obtenons une moyenne de 0,22 dans la branche P et 0,17 dans la branche R. Dans les deux cas, nous avons choisi les pressions qui permettaient d'obtenir le maximum de gain. Les mesures, du fait de l'instabilité des conditions expérimentales, ne sont pas suffisamment précises pour nous permettre d'utiliser les courbes calculées par Patel ([6]) pour la détermination du rapport N_{00^01}/N_{10^00}.

Pour obtenir ce résultat, nous avons employé le procédé suivant :

Pour la branche P, l'équation (3) peut se mettre sous la forme :

$$(4) \qquad \frac{\alpha_{P_J}}{J\, e^{-E_1(J-1)\frac{hc}{kT}}} = K\left[B_1 N_1 - B_2 N_2 e^{[E_1(J-1) - E_2(J)]\frac{hc}{kT}}\right],$$

pour la branche R :

$$(5) \qquad \frac{\alpha_{R_J}}{J\, e^{-E_1(J)\frac{hc}{kT}}} = K\left[B_1 N_1 - B_2 N_2 e^{[E_1(J) - E_2(J-1)]\frac{hc}{kT}}\right],$$

avec

$$K = \frac{8\pi^3 c}{3kT}\left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} |R^{\nu\nu'}|^2.$$

Les deux équations représentent une même droite

$$y_J = b - a x_J.$$

La pente de cette droite permet d'atteindre N_2 et l'ordonnée à l'origine N_1. On en déduit le rapport

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{N_{00^01}}{N_{10^00}}.$$

Pour confirmer les constantes a et b, on peut tracer la droite correspondant, pour la branche P, à l'équation

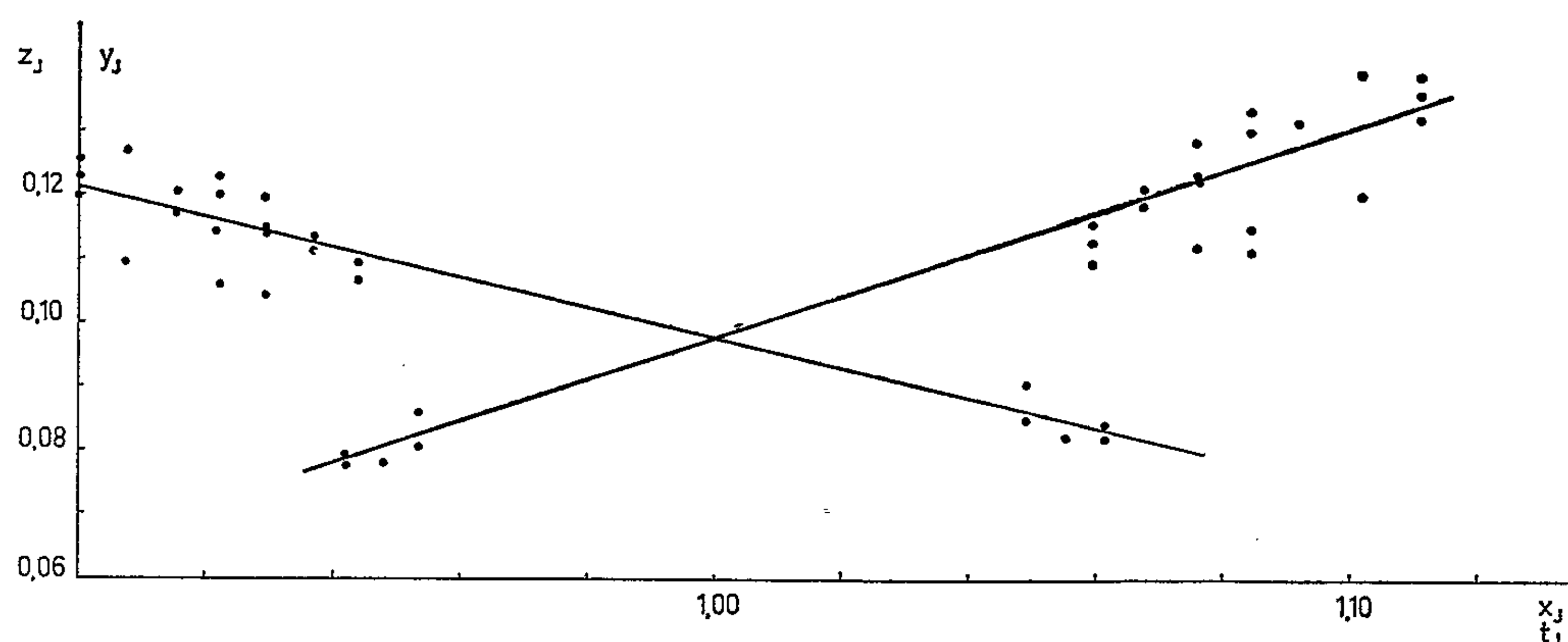
$$\frac{\alpha_{P_r}}{J\,e^{-E_2(J)\frac{hc}{kT}}} = K\left[B_1 N_1 e^{\{E_2(J)-E_1(J-1)\}\frac{hc}{kT}} - B_2 N_2\right].$$

L'équation homologue, pour la branche R, s'obtient immédiatement. On peut tracer ainsi une nouvelle droite

$$z_J = b t_J - a.$$

La pente de celle-ci fournit N_1 et son ordonnée à l'origine N_2.

Un tel couple de droites est représenté sur la figure pour une expérience faite avec CO_2 pur.



Les constantes B_{00^01} et B_{10^00} utilisées pour les calculs sont celles mesurées par C. P. Courtoy [7].

Nous avons obtenu les résultats suivants, compte tenu des conditions expérimentales indiquées précédemment :

— pour CO_2 pur :

$$\frac{N_{00^01}}{N_{10^00}} = 1,43 \pm 0,05;$$

— pour le mélange $CO_2 + N_2$:

$$\frac{N_{00^01}}{N_{10^00}} = 1,55 \pm 0,05.$$

Ce résultat met en évidence une importante inversion de population entre les deux niveaux vibrationnels considérés donnant lieu au phéno-

mène laser. Cette inversion est en accord avec l'étude théorique de Patel [6] qui permettait de prévoir que les raies P_{20} et R_{17} devaient être les plus intenses pour une inversion de population de cet ordre.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) P. Barchewitz, L. Dorbec, R. Farrenq, A. Truffert et P. Vautier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3581.

(2) P. Barchewitz, L. Dorbec, A. Truffert et P. Vautier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4179.

(3) P. Barchewitz, L. Dorbec, A. Truffert et P. Vautier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5491.

(4) E. F. Barker, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 185.

(5) S. S. Penner, *Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

(6) C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 588.

(7) C. P. Courtoy, *Canad. J. Phys.*, 35, 1957, p. 608-648.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie physique, Faculté des Sciences,*
Orsay, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de Physique,*
Société Anonyme de Télécommunications,
41, *rue Cantagrel, Paris,* 13e.)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effet Hélicon en cavité résonnante.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Jamet, Vladimir Cagan** et **Christian Vérié**, transmise par M. Louis Néel.

On présente une nouvelle méthode expérimentale d'étude de l'effet Hélicon dans les semi-conducteurs. Les expériences ont été effectuées sur de l'antimoniure d'indium à 9 200 MHz, dans des cavités résonnantes. Cette technique présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes classiques en propagation.

L'effet Hélicon ([1]) des semi-conducteurs en ondes centimétriques est généralement étudié dans des structures hyperfréquences à propagation, l'observation étant effectuée, soit en transmission, soit en réflexion ([2]). Cette méthode présente un certain nombre d'inconvénients, notamment en ce qui concerne les dimensions minimales des échantillons; l'utilisation de cavités résonnantes convenablement choisies conduit à une augmentation notable de la sensibilité et permet des mesures sur des échantillons de dimensions très variables.

Deux types de cavités résonnantes à champ H. F. polarisé circulairement ont été expérimentés : cavités en mode TE_{111} et TM_{110}. Les polarisations circulaires sont produites et détectées par une méthode déjà décrite ([3]).

Le champ magnétique continu, fourni par un électroaimant, est appliqué suivant l'axe de la cavité. Les échantillons utilisés ont la forme de disques plats dont on fait varier l'épaisseur de 0,08 à 1,5 mm et le diamètre de 2 à 10 mm. Ces disques sont placés coaxialement à la cavité et supportés par une tige de téflon. Il n'y a donc aucun contact métallique sur l'échantillon.

Une première série d'expériences a été effectuée en cavité TE_{111}; ce mode permet, par simple déplacement de l'échantillon suivant son axe, de placer ce dernier en un maximum de champ électrique ou de champ magnétique H. F.

On n'observe une variation de l'absorption de puissance H. F. par l'échantillon, en fonction du sens et de l'intensité du champ magnétique continu, que dans le cas où le disque est placé dans un maximum de champ magnétique H. F. Il n'y a pas de phénomène notable lorsque le disque est placé au centre de la cavité, c'est-à-dire dans un champ électrique polarisé circulairement dans son plan. Ceci correspond bien à ce qui est observé en propagation, où l'on met en évidence l'effet Hélicon par réflexion sur un échantillon métallisé fermant un guide d'ondes, donc situé en un maximum de champ magnétique H. F. ([2]).

Les expériences ont alors été reprises dans une cavité TM_{110}, où le champ magnétique H. F. est constant tout au long de l'axe. L'emplacement de l'échantillon n'est donc pas critique et les « effets de parois » peuvent être

facilement éliminés en plaçant le disque dans la partie centrale de la cavité. Ce type de cavité présente l'avantage d'avoir des propriétés indépendantes de sa longueur, ce qui permet une réduction de l'entrefer de l'électroaimant.

Un dispositif d'asservissement permet d'enregistrer graphiquement les variations de la puissance transmise par la cavité et de sa fréquence de résonance en fonction du sens et de l'intensité du champ magnétique continu ([4]). Les couplages de la cavité aux guides d'ondes, ainsi que son coefficient de surtension, sont choisis de façon que les variations de la

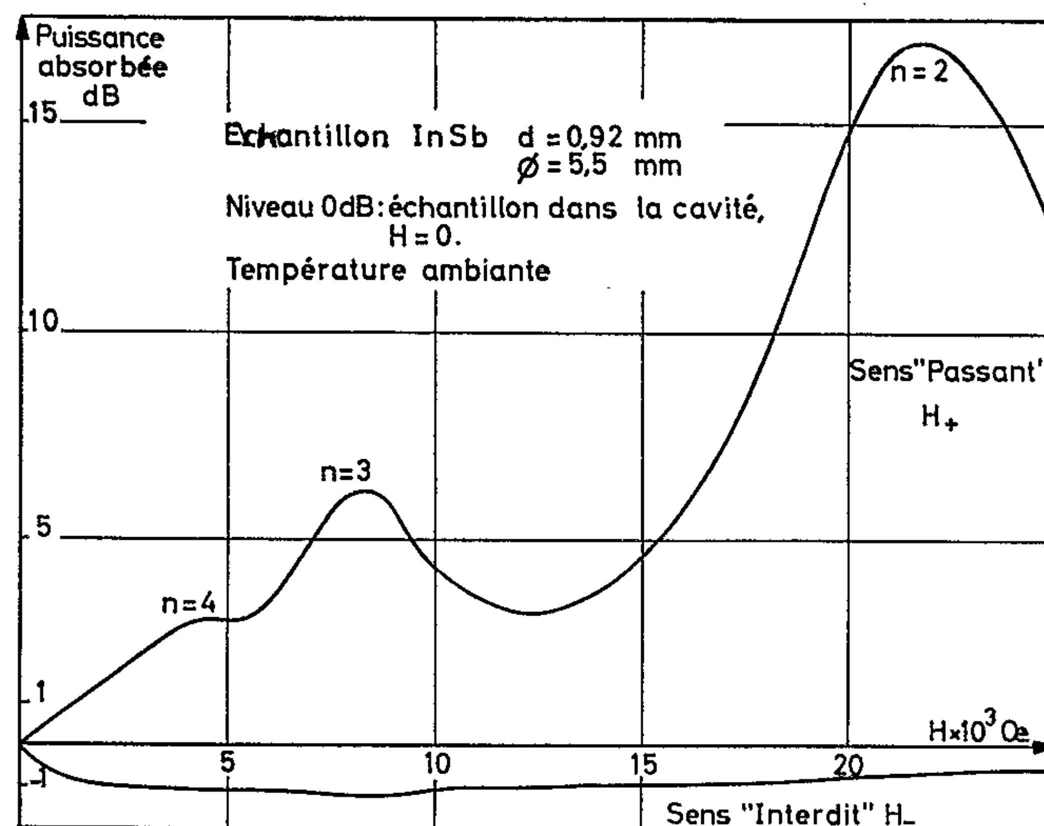


Fig. 1.

puissance transmise représentent avec une bonne approximation les variations de puissance absorbée P_a dans l'échantillon.

Sur la figure 1 sont reportées les variations de P_a en fonction du champ continu pour un échantillon de 0,92 mm d'épaisseur, à température ambiante. Pour le sens du champ « interdit » (terminologie employée en propagation) on observe une légère diminution de l'absorption, rapidement indépendante du champ.

Dans le sens inverse on obtient une absorption importante dont les maximums correspondent à des résonances dimensionnelles. Remarquons en effet que dans nos expériences une résonance dimensionnelle doit se traduire par une augmentation de puissance absorbée, comme dans le cas particulier des mesures en ondes progressives réfléchies. Notons aussi que, l'échantillon étant placé dans un champ H. F. uniforme, les conditions aux limites sur ses deux faces doivent être identiques; on en déduit que les résonances dimensionnelles ne se produiront que pour $d = n\lambda$, où d

est l'épaisseur du disque, λ la longueur d'onde de l'onde hélicon, n un nombre entier.

Or on a

$$\lambda = c\sqrt{\frac{2\pi\varepsilon_0 B}{Nef}} \quad (^5),$$

avec N, densité des porteurs de charge; B, induction magnétique dans l'échantillon; f, fréquence de l'onde H. F.; e, ε_0 et c ayant les significations habituelles.

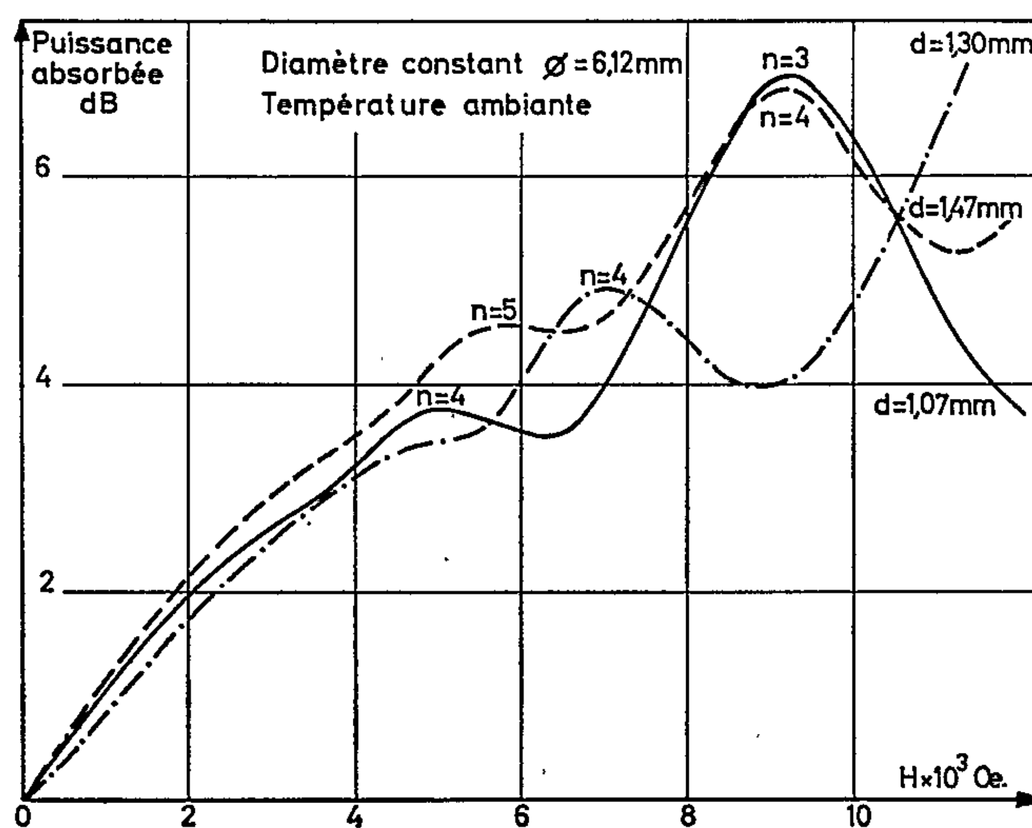


Fig. 2.

Les valeurs de B correspondant aux deux premières résonances permettent de calculer l'ordre n des différentes résonances, qui est reporté sur la figure, avec une très bonne précision.

Mais, d'une manière générale, les résonances dimensionnelles qui ont lieu à champ élevé ($>$ 12 000 G) ne satisfont pas aussi bien à la loi de variation de n en fonction de B. Par contre, si l'on prend comme champ de résonance celui où la variation de fréquence de la cavité change de signe, l'accord redevient excellent. Cette variation de fréquence est d'ailleurs très faible, donc difficilement mesurable, pour les résonances d'ordre élevé ($\Delta f_{max} \simeq 0{,}4$ MHz dans cette expérience).

La figure 2 présente, seulement dans le sens du champ intéressant et à température ambiante, des courbes relevées sur un échantillon de 6,12 mm de diamètre et progressivement aminci. L'ordre des résonances se détermine avec précision. De la formule ci-dessus on peut, connaissant l'ordre d'une résonance, tirer la densité des porteurs N. Les résonances observées pour les différentes épaisseurs conduisent à des valeurs de N égales à 2 % près ($N = 2{,}31 . 10^{22}/m^3$).

Notons enfin que des mesures sur des échantillons de même épaisseur (0,3 mm) et de diamètre variable (2,0 à 6,6 mm) ont montré l'indépendance de la position des résonances vis-à-vis du diamètre.

Le procédé d'enregistrement employé a permis de mettre facilement en évidence l'influence des variations thermiques. En particulier, une stabilisation par soufflage d'air a dû être utilisée pour éliminer les effets thermiques provenant de l'absorption de la puissance H. F.

En conclusion, par rapport aux méthodes classiques d'étude en propagation, cette technique présente les avantages suivants :

— absence de contact métallique avec l'échantillon;

— possibilité de mesure précise de la constante de Hall, même sur des échantillons très résistants;

— possibilité d'amélioration des facteurs de qualité des résonances dimensionnelles;

— application sur l'échantillon de champs H. F. élevés, nécessaires aux études d'effets non linéaires, avec des sources de puissance relativement faible;

— utilisation d'un électroaimant à pièces polaires classiques.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) P. AIGRAIN, *Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics*, Prague, 1960; *Czechoslovakian Academy of Sciences*, Prague, 1961.

(2) R. VEILEX, *Thèse*, Paris, 1964.

(3) L. COURTOIS et B. LEMAIRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3265.

(4) D. SÉRÉ et V. CAGAN, *International Conference on the microwave behaviour of Ferromagnetics and Plasmas*, Londres, 13-16 septembre 1965.

(5) J. GREMILLET, *Thèse*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S.*, 1, *place Aristide Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la reconstitution d'un processus aléatoire à partir de données obtenues à l'aide d'un compteur à temps mort.* Note (*) de M. **Serge Chouchourine**, présentée par M. Louis de Broglie.

On expose l'idée d'une méthode de reconstitution de la densité de répartition des longueurs des intervalles entre événements voisins qui a été déformée par l'utilisation de compteurs à temps mort. Pour cela on a utilisé la définition statistique du processus aléatoire à l'aide d'un modèle des bâtonnets.

On sait que l'enregistrement des particules à l'aide d'un compteur à temps mort donne une image déformée du processus d'émission par une source. Ce problème a été analysé par de nombreux auteurs : MM. W. Feller, B. V. Gnedennko, L. Takács et autres [*voir* par exemple [(1), (2)] et la bibliographie indiquée dans (1)]. En utilisant la théorie des processus aléatoires et l'hypothèse du caractère poissonien d'émission des particules ces auteurs ont évalué des probabilités d'enregistrement de ces particules par des compteurs à temps mort. Ce temps mort a été considéré tantôt constant tantôt aléatoire. On a aussi évalué les différences entre les espérances mathématiques des nombres de particules émises et enregistrées par unité de temps.

Mais jusqu'ici on n'a pas posé le problème de la reconstitution de la densité de répartition qui décrit le processus aléatoire d'émission à partir des données statistiques d'un compteur à temps mort. Notons en outre que l'hypothèse du caractère poissonien du processus d'émission des particules n'est qu'une hypothèse qui, à strictement parler, demanderait une confirmation expérimentale.

En dépit des progrès dans la diminution du temps mort des compteurs utilisés en physique nucléaire et en physique des particules élémentaires, le problème du temps mort n'a pas perdu de son actualité du fait qu'on utilise ces derniers temps des méthodes de calcul automatique des paramètres des particules (par exemple, à l'aide de chambres à étincelles) qui sont fondées sur l'utilisation de circuits logiques d'assez grande inertie.

Nous voudrions, dans ce travail, établir deux points :

1° On peut développer dans certains cas une méthode de calcul de la densité de répartition qui décrit le processus aléatoire réel, à partir de la répartition empirique obtenue à l'aide d'un compteur à temps mort constant.

2° L'hypothèse sur le caractère poissonien de ce processus (habituellement admise dans le problème des compteurs à temps mort) n'est pas nécessaire. Autrement dit on peut reconstituer un processus aléatoire arbitraire.

L'idée principale de la méthode est d'utiliser *la définition statistique du processus aléatoire.*

On définit une réalisation du processus aléatoire comme un ensemble quelconque de $N + 1$ objets (des points ou des instants) distribués sur une droite avec une certaine répartition *des intervalles qui séparent deux objets voisins*. Une autre réalisation du *même* processus aléatoire sera définie par un autre ensemble de $N + 1$ objets avec la *même* densité de répartition des intervalles entre objets voisins. On peut prendre pour exemple d'un tel processus aléatoire l'alignement contigu d'une collection de N bâtonnets avec une certaine densité de répartition de leurs longueurs (on utilise *le modèle des bâtonnets*). La longueur totale de tous le bâtonnets sera la même pour tous les arrangements mais l'ensemble des positions de leurs extrémités sera chaque fois différent.

Le procédé qui consiste à déterminer la densité de répartition des intervalles entre les points voisins est commode parce que relativement simple, et la détermination de la densité de répartition peut se déduire d'une seule séquence de $N + 1$ événements. Il suffit ensuite de vérifier la permanence du processus aléatoire, c'est-à-dire, de s'assurer que c'est bien tel processus qui se réalise ou tel autre. Nous allons montrer que ce procédé permet de résoudre le problème du compteur à temps mort assez facilement, et cette circonstance est sans doute un avantage considérable de ce procédé de description.

Ainsi on donne une méthode pour passer de la densité empirique de répartition des intervalles entre des événements voisins à la densité réelle. Considérons un cas simple où les valeurs des intervalles peuvent être exprimées par des nombres entiers et où il existe une valeur maximale de ces intervalles. Prenons une répartition discrète $f(\Delta t)$, où f est le nombre absolu des intervalles ayant valeur Δt. On peut passer aux fréquences relatives des intervalles en changeant simplement l'unité de mesure de variable f. On suppose aussi que le temps mort θ du compteur a une valeur constante que nous prendrons pour unité de temps; on a donc $\theta = 1$.

Alors pendant le processus du comptage les intervalles dont la longueur est inférieure ou égale à 1 ne seront pas enregistrés, mais on enregistrera des intervalles plus longs qui manquent dans la répartition réelle. Ce seront des sommes d'intervalles unités et d'intervalles maximaux.

Le nombre des réalisations du même processus aléatoire soit, pour notre cas, le nombre des arrangements successifs de la même collection de ces intervalles, étant suffisamment grand, la fréquence avec laquelle apparaîtront paires d'intervalles dont le premier est un intervalle unité sera égale à la fréquence théorique.

On peut calculer sans peine que le nombre des paires d'intervalles (1, 1) sera $2C_{n_1}^2 = n_1(n_1 - 1)$, celui des paires (1, 2) sera $n_1 n_2$, des paires (1, 3) sera $n_1 n_3, \ldots$, et enfin le nombre des paires $(1, k)$ sera $n_1 n_k$, où n_k est le nombre des intervalles maximaux dans une répartition. Autrement dit, on calcule la densité bidimensionnelle de répartition des paires d'intervalles d'une collection d'intervalles donnée.

Concrètement, la déformation que subit un processus aléatoire lorsqu'on l'observe au moyen d'un compteur à temps mort peut être conçue de la façon suivante à l'aide du modèle des bâtonnets. Supposons qu'on enduise de colle l'extrémité de droite de chaque bâtonnet de longueur unitaire. On peut alors poser la question suivante : quelle sera la densité de répartition des longueurs des bâtonnets obtenue par l'alignement de gauche à droite d'une collection initiale de bâtonnets, le collage des bâtonnets unité à leur voisin de droite et le démontage de cet alignement pour obtenir une nouvelle collection des bâtonnets. Quelques bâtonnets de cette nouvelle collection seront formés par le collage d'un bâtonnet quelconque et d'un bâtonnet unité.

Ainsi, dans cette nouvelle collection il n'y aura pas d'intervalles unités, c'est-à-dire, si l'on désigne par n'_i le nombre des intervalles de longueur i dans une répartition de la nouvelle collection, on a $n'_1 = 0$. L'ensemble des intervalles de longueur 2 diminuera car une partie de ces intervalles se seront réunis avec des intervalles unités pour former des intervalles de longueur 3, mais en même temps une certaine quantité d'intervalles de longueur 2 apparaîtra comme résultat de la fusion de deux intervalles unitaires. Calculons le nombre n'_2 des intervalles doubles dans la densité de répartition empirique. Soit S le nombre total des paires d'intervalles dont le premier est un intervalle unité. Alors

$$S = n_1(n_1 - 1) + n_1 \sum_{i=1}^{k} n_i.$$

Le nombre des intervalles doubles disparus sera $(n_1/S)\, n_1 n_2$, et celui des intervalles nouveaux est $(n_1/S)\, n_1(n_1 - 1)$. On a donc

$$n'_2 = n_2 + \frac{n_1^2}{S}(n_1 - n_2 - 1).$$

On peut écrire d'une manière analogue

$$n'_3 = n_3 + \frac{n_1^2}{S}(n_2 - n_3),$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$n'_k = n_k + \frac{n_1^2}{S}(n_{k-1} - n_k),$$

$$n'_{k+1} = \frac{n_1^2}{S} n_k.$$

Ainsi on a obtenu un système de k équations algébriques du troisième ordre avec k valeurs inconnues qui sont les arguments de la densité de répartition réelle. L'ensemble des valeurs connues sont les arguments de la densité de répartition empirique obtenus au moyen d'un compteur à temps mort.

Ce système d'équations cubiques est assez compliqué, mais on peut le résoudre sans peine à l'aide de machines à calculer.

Donc à l'aide d'un exemple assez spécial, mais non dépourvu de généralité, on a exposé l'idée d'une méthode de reconstitution de la densité de répartition des longueurs d'intervalles entre événements voisins qui a été déformée par l'utilisation de compteurs à temps mort. Cette densité étant connue, on peut, en cas de nécessité, obtenir d'autres fonctions qui pourraient décrire la même séquence d'événements : densité de répartition du $i^{\text{ième}}$ événement, ou densité du nombre d'événements par unité du temps.

A l'avenir il serait intéressant de résoudre le problème plus général où le temps mort du compteur est supérieur au plus petit des intervalles entre deux événements successifs. Ceçi tout au moins pour le cas particulier, où chaque intervalle ne se trouve qu'une seule fois dans la répartition. On peut réduire toutes les densités de répartion empiriques à celle-ci en augmentant la précision de la mesure du temps. Enfin, cette méthode peut, évidemment, être généralisée de façon à résoudre le problème du compteur à temps mort aléatoire.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) A. T. BHARUCHA-REID, *Elements of the Theory of Markov Processes and their Applications*, Mc Graw-Hill, New York-Toronto-London, 1960, p. 299-313.

(2) A. GUESSOUS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5640 et 5851.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e
et *Faculté des Sciences physiques,*
Université de Moscou, B-234, *Moscou.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de l'émission α du protactinium* 230. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Briand** et **Pierre Chevallier**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude de l'émission α du ^{230}Pa (T = 17,7 jours). Le rapport d'embranchement trouvé est de $3,1.10^{-5}$. Trois raies de structure fine sont observées et leur identification brièvement discutée.

Le ^{230}Pa a été très souvent étudié par divers auteurs lors de sa désintégration par capture électronique, ou par émission β^- [(1), (2)]. L'émission α du ^{230}Pa a été mise en évidence, d'une manière indirecte, par Meinke et Seaborg (3) en isolant ^{226}Ac produit dans la désintégration. L'évaluation théorique de l'énergie a été faite par Glass et coll. (4) en considérant les règles de stabilité et les cycles énergétiques. En janvier 1965, Mac Coy (5) observe deux raies α attribuées au ^{230}Pa et mesure le rapport d'embranchement.

Nous décrivons ici un travail semblable, effectué parallèlement et indépendamment dont les résultats et les conclusions seront comparés rapidement.

Méthodes expérimentales. — Le ^{230}Pa est préparé par réaction $(p, 3n)$ à 36 MeV sur une cible de ^{232}Th. Il est extrait suivant un processus décrit par ailleurs (6) et dont la phase finale est une extraction par le ténoyl-trifluoroacétone (TTA).

Les détecteurs utilisés sont des jonctions au silicium (O.R.T.E.C.) de 50 ou 100 mm² et dont la résolution α est de l'ordre de 20 keV.

Les difficultés principales à résoudre étaient les suivantes :

— pureté chimique et isotopique de la source en raison de la faible valeur du rapport d'embranchement;

— croissance extrêmement rapide de ^{230}U et de ses descendants, produisant un fond qui masque, au bout d'un temps très court, les raies étudiées.

Ainsi on a été amené à extraire avec beaucoup de soins le niobium et le zirconium obtenus en très grande quantité par fission et dont l'activité β détectée en partie par les jonctions risque de saturer l'amplificateur et de détériorer la résolution. La séparation des autres éléments, en particulier de l'uranium, doit être totale et un grand nombre de cycles d'extraction par TTA est nécessaire.

Pureté isotopique. — Les Pa formés ont des nombres de masse compris entre 228 et 233.

La première extraction chimique ayant été pratiquée un mois après la fin de l'irradiation, seuls restaient présents les isotopes de nombre de masse : 233, 231 et 230. ^{233}Pa étant émetteur β^-, seules seront visibles les activités α de ^{231}Pa ($T = 3,4.10^4$ ans) et ^{230}Pa.

Croissance de ^{230}U. — Les sources doivent être à l'origine exemptes de ^{230}U et étudiées dans les premières minutes qui suivent l'extraction. Elles sont préparées par dépôt à la goutte du TTA sur les porteurs en platine. Les sources ainsi préparées ne sont pas exemptes de matière et la résolution des raies est moins bonne, mais le fond dû à ^{230}U est très faible.

Pour l'étude plus précise des raies de structure fine, ^{230}Pa a été déposé sur nickel par électrolyse à pH 5,9 en milieu HF 1M en NaF ([7]).

La solution est préparée en pratiquant un retour sur la phase TTA par agitation avec l'électrolyte. Cette méthode de préparation donne des sources très propres mais ne constitue pas une séparation de ^{230}U. Le fond est alors beaucoup plus important.

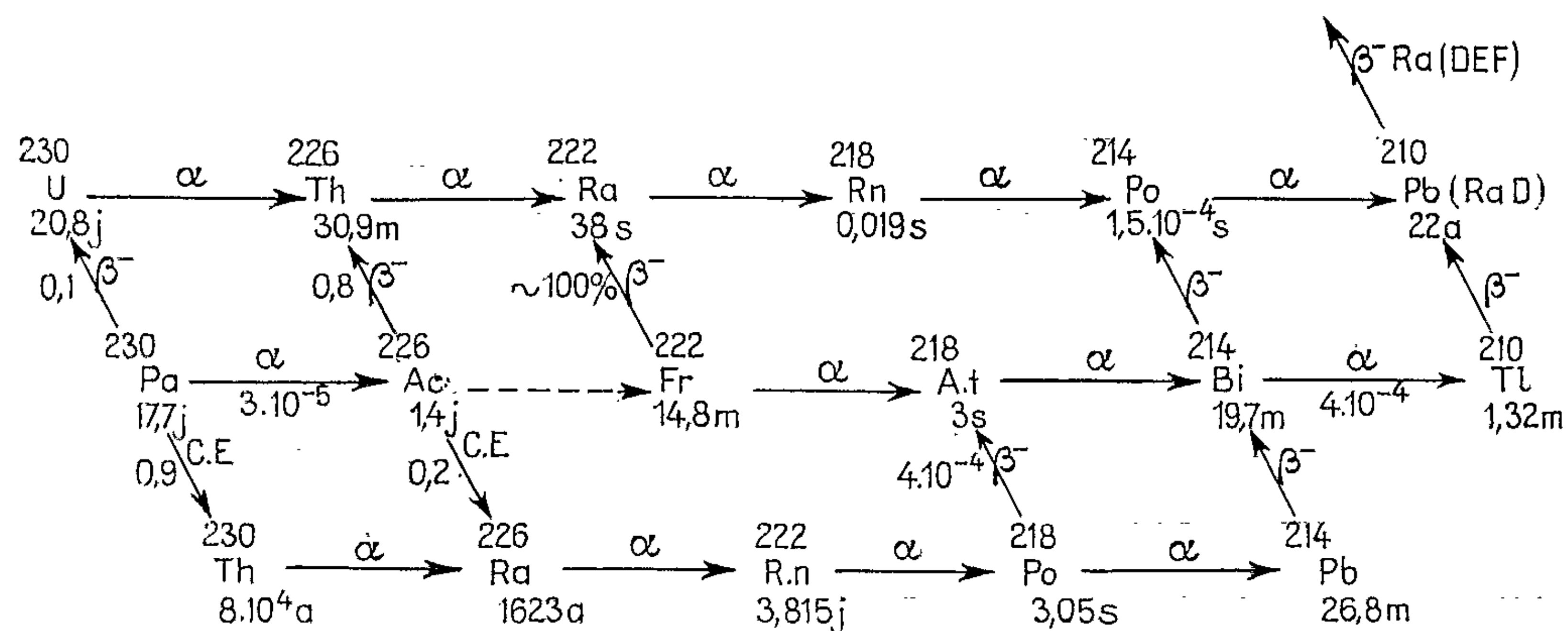


Fig. 1. — La série radioactive du ^{230}Pa.

Sept sources ont été préparées, par l'une ou l'autre méthode, dont les spectres sont présentés sur les figures 2 et 3.

Identification de ^{230}Pa. — L'émission α de ^{230}Pa a été tout d'abord confirmée en identifiant le ^{226}Ac produit lors de la désintégration et recueilli par collection des atomes de recul.

A haute résolution un spectre α montre dans le domaine d'énergie attendu trois raies importantes *a*, *b*, *c*. De part et d'autre de ce groupe on peut observer plusieurs raies de faible intensité non identifiées et dont la faible hauteur interdit pour des raisons de statistique de mesurer l'intensité relative. Les raies *a* et *c* sont à des énergies très voisines de celles de ^{232}U. De plus, leurs intensités relatives sont comparables. Cependant ^{232}U est formé à partir de ^{232}Pa qui au moment de la séparation a complètement décru. La séparation chimique de l'uranium était excellente puisqu'au départ les sources étaient exemptes de ^{230}U.

a et *c* n'appartiennent pas à ^{232}U. Quant à *b*, son énergie est comparable à celle de ^{210}Po qui est un élément de la famille étudiée. Un calcul fait sur l'activité de cet isotope montre que cette activité est tout à fait négligeable au moment de la mesure.

a, *b* et *c* peuvent être attribuées à ^{230}Pa. De plus, le rapport d'intensité des trois raies est le même quelle que soit la source étudiée, que la source soit portée à très haute température ou non, et elles disparaissent

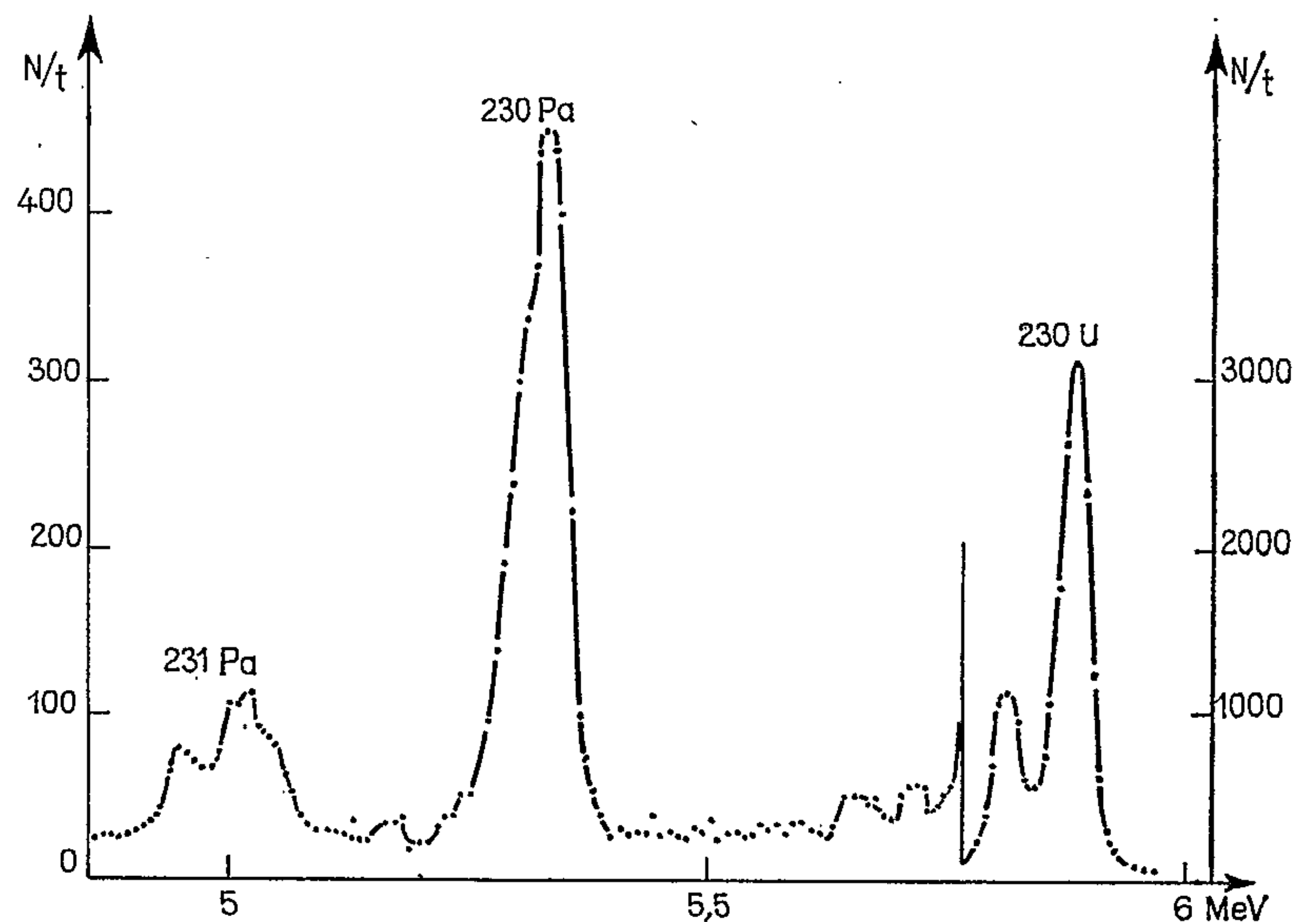
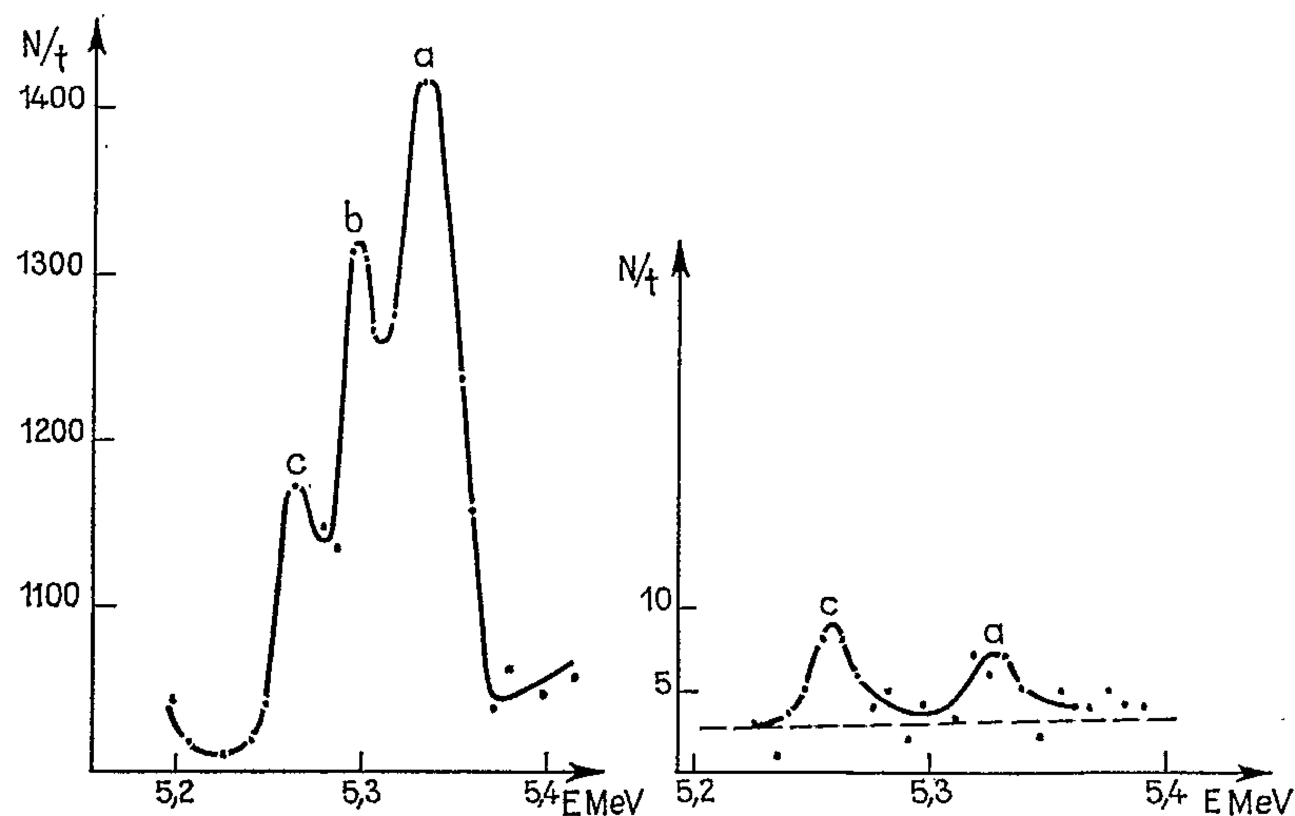


Fig. 2. — Spectre α des ^{231}Pa et ^{230}Pa obtenu dans la deuxième heure suivant l'extraction (sources déposées à la goutte).



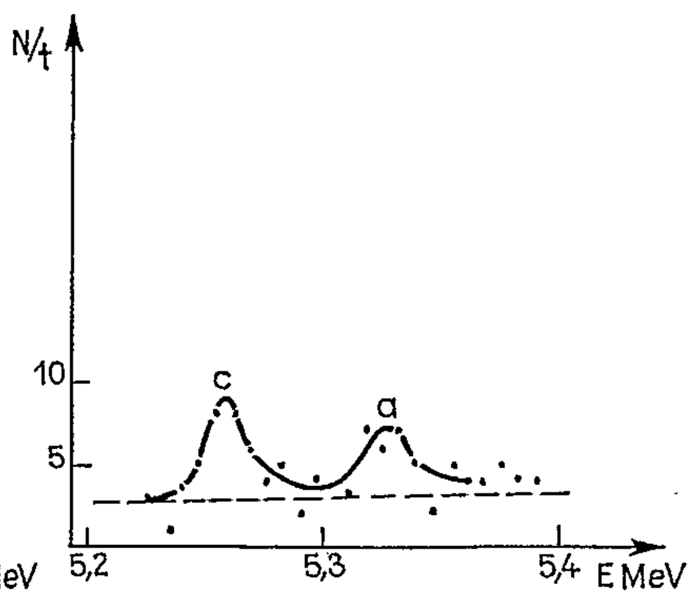


Fig. 3.   Fig. 4.

Fig. 3. — Raies α du ^{230}Pa (source préparée par électrolyse).
Fig. 4. — Spectre α en coïncidence avec les rayons γ d'énergie de 10 à 100 keV (en pointillé le spectre de coïncidences fortuites).

complètement par l'étude d'une source de recul, ce qui élimine l'hypothèse d'une impureté de polonium.

L'étude du rapport ^{230}Pa/^{231}Pa qui décroît avec une période compatible avec celle de ^{230}Pa est une preuve supplémentaire. Cette période est impossible à mesurer directement en raison de l'augmentation très rapide de l'activité de ^{230}U et de ses descendants.

Rapport d'embranchement. — Le rapport d'embranchement est déterminé de deux manières :

— Une première méthode est basée sur la détermination de l'instant où les activités α des ^{230}Pa et ^{230}U sont égales. On calcule que le rapport d'embranchement cherché x, est donné par

$$x = 2{,}33.10^{-5} yt,$$

t est exprimé en minutes et y est la proportion d'atomes qui donnent ^{230}U.

— Une autre méthode consiste à dénombrer les atomes de ^{230}Pa par évolution de ^{230}U.

Ces deux méthodes conduisent au même résultat.

Résultats expérimentaux :

	Énergie (MeV).	Intensité.	Valeurs de Mc Coy.
α_0	$> 5{,}330$	—	—
α_a	$5{,}330 \pm 8$ keV	100	$5{,}333 \pm 10$ keV
α_b	5,300 »	60 ± 10	5,302 »
α_c	5,265 »	25 ± 10	—

En prenant d'après ([8]) pour y la valeur 0,10 le rapport d'embranchement est $x = (3{,}1 \pm 0{,}5).10^{-5}$.

Des mesures de coïncidences, très délicates, indiquent que a n'est pas la raie conduisant au niveau fondamental de ^{226}Ac (*fig.* 4). C'est ce qui est généralement observé pour les Pa où la transition fondamentale n'est pas la plus favorisée. Dans ces expériences, la raie b semble très fortement atténuée. L'explication de ce phénomène n'apparaît pas encore clairement. On peut penser par exemple que la transition γ correspondante est très peu convertie ou qu'il s'agit d'un niveau isomérique.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) BJÖRNHOLM, NIELSEN d'après LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1961.
([2]) ONG PING HOK, KRAMER, MEIJER, FENNEMA et DIJP, *Physica*, 21, 1955, p. 719.
([3]) MEINKE et SEABORG, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 475.
([4]) GLASS, THOMPSON et SEABORG, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 1956, p. 3.
([5]) MC COY, *Societas Scientiarum Fennica, Commentationes Physico-Mathematicæ*, 30, n° 4.
([6]) BRIAND et LEFORT, *Phys. Lett.*, 10, 1964, p. 90.
([7]) FERRADINI, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 714.
([8]) STUDIER et BRUEHLMAN, d'après *Tables of isotopes* (*Rev. Mod. Phys.*, 25, 1954, p. 269).

(*Laboratoire Curie, 11, rue Pierre Curie, Paris, 5°.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Quelques résultats préliminaires sur la détection des produits de fission et de fragmentation de différents métaux moyens et lourds sous l'effet de protons de* 3 GeV *par enregistrement dans de nouveaux détecteurs solides.* Note (*) de Mme **Monique Debeauvais** et M. **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

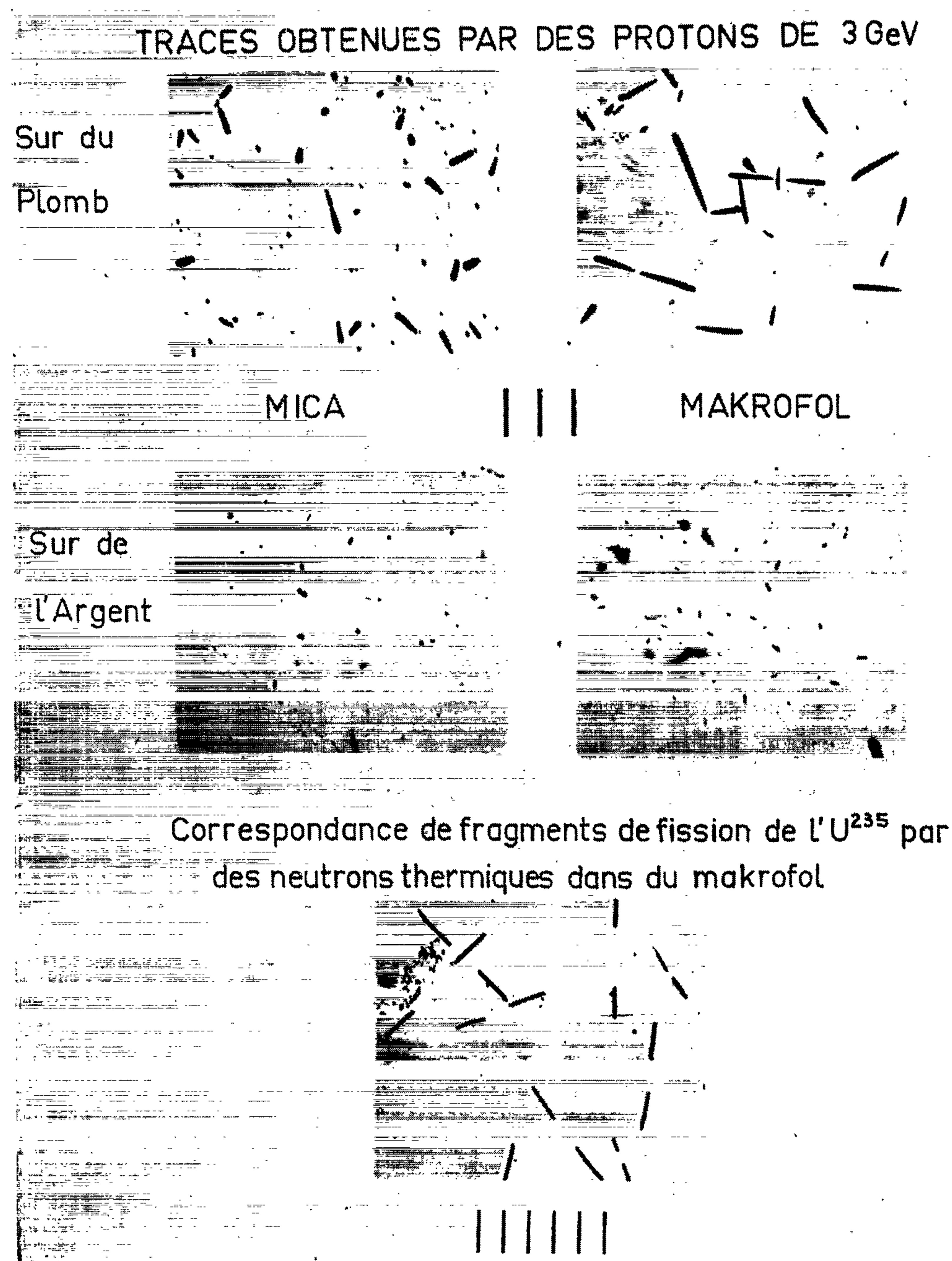
Dans une première investigation, nous avons comparé le rapport avant/arrière des traces d'ions lourds issus de l'action de protons sur différentes cibles, recueillies dans des micas et du makrofol. Ce rapport est supérieur à 1 dans tous les cas, sauf pour le makrofol dans le cas des éléments à Z moyen où il est inférieur à 1.

Les détecteurs solides tels que micas et hauts polymères sont capables d'enregistrer des particules de différentes masses et de différentes énergies qui, après développement approprié, peuvent être détectés au microscope optique. Le seuil de sensibilité de ces matériaux dépend de la perte spécifique et de la sensibilité intrinsèque du milieu détecteur [(1), (2), (3)]. Il descend actuellement jusqu'aux particules α de 3 MeV (1). Ces matériaux solides sont très discriminatoires et peuvent admettre des flux peu ionisants beaucoup plus élevés que l'émulsion ionographique, ce qui est très favorable à la recherche de l'émission relativement rare de fragments nucléaires associés à des fissions.

Nous avons exposé des empilements de différentes natures à des flux de protons de 3 GeV (4) de 10^{11} à 10^{12} protons/cm^2. Le flux de protons a été déterminé à l'aide de la mesure de la radioactivité β du ^{11}C provenant de la réaction ^{12}C (p, p, n) ^{11}C.

Les détecteurs utilisés dans ces expériences étaient d'une part du mica et d'autre part du polycarbonate de 4.4'-diphényl-dioxy-2.2 propane (makrofol E). Les différents métaux irradiés étaient l'uranium, le plomb, l'or, l'argent et le chrome. Les couches avaient des épaisseurs variant entre 100 et 2 000 Å et étaient réalisées par évaporation sous vide directement sur une des faces du détecteur. L'épaisseur des couches a été déterminée par mesure optique ou par mesure de la radioactivité dans le cas de l'uranium.

Dans une première étape, pour élucider la cinématique de l'émission (chronologie de l'émission des fragments par rapport à la fission, entraînement du centre de gravité, etc.), nous avons dénombré le nombre de traces émises vers l'avant et vers l'arrière sans faire de mesures de corrélations et de distribution angulaire. Les détecteurs étaient placés perpendiculairement au faisceau. Les micas étaient développés à l'acide fluorhydrique et le makrofol à la soude caustique. Le dépouillement a été effectué au microscope optique avec des grossissements d'objectif de 45 x et des oculaires de 10 x pour les éléments lourds et des objectifs de 100 x et des



oculaires de 10 x pour l'argent et le chrome. Dans ce dernier cas, on fait la distinction phénoménologique entre traces longues et courtes, fragments et reculs de fragments perpendiculaires au plan d'observation. Les résultats sont groupés dans le tableau I.

Pour les éléments lourds (uranium, plomb, or) pour lesquels la section efficace de fission pour des protons de 3 GeV est élevée, le rapport du

TABLEAU I.

Rapports $\frac{Avant}{Arrière}$.

	Flux.			
	0,9 ± 0,1.10².		4,5.10¹².	
	Mica.	Makrofol.	Mica.	Makrofol.
Uranium naturel (épaisseur : 150 Å)...	1,2	1,2	–	–
Plomb (épaisseur : 1760 ± 150 Å)...	1,6	1,1	1,6	1,3
Or (épaisseur : 1430 ± 70 Å)......	1,2	1,1	1,4	1,3
Argent (épaisseur : 2 000 ± 150 Å) :				
Traces longues.................	1,5	0,4	–	–
Traces courtes.................	1,1	0,6	–	–
Moyenne......................	1,3	0,5	–	–
Chrome (épaisseur : 570 ± 50 Å) :				
Traces longues.................	–	–	0,8	1,3
Traces courtes.................	–	–	0,9	0,6
Moyenne......................	–	–	0,8	0,9

nombre de traces dirigées vers l'arrière est supérieur à 1, aussi bien dans le makrofol que dans le mica. Ceci semble confirmer les résultats d'autres auteurs [(5), (6), (7)] qui trouvent aussi bien pour les produits de fission que pour les reculs ou la spalation des traces dirigées vers l'avant.

Pour les éléments à Z plus faibles (argent et chrome) où la section efficace de fission est faible, nous trouvons un rapport avant/arrière situé aux environs de 1 pour le mica [(8), (9)], alors que ce rapport est de beaucoup inférieur à 1 dans le makrofol. Cette différence provient essentiellement du matériel détecteur. On peut penser que dans les micas, la plus grande partie des traces enregistrées provient de la fission ou des reculs de l'argent ou du chrome. Nous avons trouvé en effet pour un même flux de protons et une quantité identique de noyaux cibles un nombre de traces d'ions par unité de surface identique pour les éléments lourds dans le mica et dans le makrofol, alors que pour l'argent et le chrome le nombre d'événements enregistrés dans le makrofol est 3 à 4 fois supérieur à celui détecté dans le mica. Comme la perte d'énergie par unité de longueur [(2), (3)] est spécifique pour chaque détecteur, nous pouvons en déduire que, parmi les ions lourds produits, ceux qui sont compris entre l'oxygène et le soufre de faible énergie (8 MeV pour l'oxygène et 32 MeV pour le soufre) sont émis de préférence vers l'arrière. Ce résultat semble en contradiction avec ceux d'autres auteurs [(7), (8)] mais nous pensons qu'il est dû à une distribution anisotrope des particules en énergie.

(*) Séance du 30 août 1965.

(1) *Réunion de travail sur l'enregistrement des particules chargées dans les cristaux*, C. R. N., Strasbourg, Département de Physique corpusculaire, 13-14 mai 1963; Mme Debeauvais et P. Cüer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1777.

(2) M. Debeauvais et M. Monnin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4728.

(3) R. Pfohl, M. Monnin et M. Debeauvais, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2216.

(4) MM. Berthelot, Crussard et Deteuf ont mis à notre disposition *Saturne* à Saclay.

(5) Crespo, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 1765.

(6) H. G. de Carvalho et coll., *Nuclear Phys.*, 53, 1964, p. 355-359.

(7) *Colloque sur la Physique et la Chimie de la fission*, Salzbourg, 22-26 mars 1965.

(8) E. W. Baker et D. Katcoff, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 641-646.

(9) R. Stein, *Thèse*, Strasbourg, 1965.

(Département de Physique corpusculaire, C. R. N., rue du Loes, Strasbourg-Cronenbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Infrarouge, résonance magnétique nucléaire et complexes à transfert de charges.* Note (*) de M. **René Freymann**, présentée par M. Jean Lecomte.

Relations entre : 1° Complexes à transfert de charges. 2° Infrarouge [perturbation des fréquences CH par les orbitales libres de O ou N; exemple : $(CH_3)^2O$]. 3° Résonance nucléaire [non équivalence des deux protons de CH_2 voisins de l'oxygène; exemple : $CH_3CH(OCH_2CH_3)^2$].

Nous nous proposons de relier entre eux les trois points suivants :

— *La perturbation intramoléculaire du groupement* CH *par les paires libres* de O ou de N voisin (dans éthers-oxydes, dioxane, amines, etc.) est un cas particulier du problème des complexes à transfert de charges : il y a « chélation » entre CH et O, au sein même de la molécule. (La « chélation » correspondant ici à un transfert de charges avec terme d'échange prédominant, et non à la liaison hydrogène classique type OH...O.) *Il faut admettre l'existence de deux types distincts de groupements* CH : L'un (éloigné) non perturbé, l'autre (proche) perturbé par les orbitales libres de O ou N.

— La mise en évidence, par R. M. N. *d'une « non équivalence magnétique » des deux protons de* CH_2 de nombreux composés ($ROC\underline{H}_2R'$) nous paraît résulter de cette « chélation ».

— Les fréquences *infrarouge ou Raman de vibration* ν(CH) ou δ(CH) sont plus nombreuses que ne le prévoit la théorie classique. Nous attribuons cette observation à la subdivision *en fréquences normales* (CH) *et fréquences perturbées* (CH ←).

1. Fréquences de vibration (CH) normale et (CH ←) perturbée. — La perturbation intramoléculaire du groupement CH par les orbitales libres de l'oxygène ou de l'azote voisin a été mise en évidence : 1° Par le dédoublement des fréquences infrarouges harmoniques en 3 ν(CH) normal et 3 ν(CH ←) perturbé [(1), (2), (3)]; exemple : $(CH_3)^2O$. 2° Par l'étude des fréquences fondamentales ν correspondantes [(4), (5)].

La formation de complexes à transfert de charges, tels que dioxane + HCl [(1), (2)], ou acétal + SO_4H_2 (3), ou éther + BF_3 [(4), (5)] supprime cette perturbation.

— Ces observations ont fait l'objet d'interprétations différentes de celle que nous avions proposée [(1), (2), (3)] : Comme l'indique le tableau I, la plupart des auteurs [(4), (6), (7)] considèrent, d'une part, l'existence d'un groupement CH_3 *dont les* H *sont équivalents*, d'autre part, une résonance de Fermi entre ν et 2 δ.

Tableau I.

$(CH_3)^2S$ (solution).			ν_s 2 919.	ν_a 2 967.	ν'_s 2 989.
$(CH_3)^2O$ (solution)........	2 812	2 868-2 881	2 916-2 923	(2 950)	2 986
Réf. (4).............	ν_s	$2\,\delta_s$	$2\,\delta'_s$ et ν_a		ν'_s
Réf. (7).............	ν_s	$2\,\delta_s$	$2\,\delta_a$		ν'_s

Nous admettons, au contraire [(1), (2), (3)], l'existence de deux *groupements* CH *distincts :* (CH) *normal et* (CH ←) *perturbé par les orbitales libres de* O *ou* N. Il en résulte un dédoublement des fréquences de vibration correspondantes : le tableau II rassemble les bandes les plus intenses observées, pour les solides, par J. Le Brumant (8).

TABLEAU II.

	ν(CH ←) perturbé.			ν(CH) normal.		
		~ 70 cm⁻¹		~ 70 cm⁻¹		
$(CH_3)_2S$ (solide).....				2 916	2 962	2 986
$(CH_3)_2O$ (solide).....		2 813-2 821	2 885	2 920	2 950	2 983-2 989
$(CH_3)_2NH$ (solide)...	2 777-2 783	2 818	2 849-2 880	2 905	2 930	2 957-2 964

Nous apportons les arguments suivants en faveur de l'hypothèse de deux groupements distincts :

1° Observation du *dédoublement pour de nombreux composés organiques où* CH_3, CH_2, CH sont voisins immédiats de O ou N : éthers-oxydes, dioxane, acétals, amines aliphatiques et hétérocycliques, etc. et notamment pour de nombreux composés organophosphorés étudiés par Mlle F. Hérail (9).

2° Écart sensiblement constant (en cm^{-1}), — ce qui ne semble pas dû au hasard, — entre les composantes de ν(CH) et ν(CH ←).

Réf. (8) : $(CH_3)^2O$	....	2 817 à 2 885 = 68	2 920 à 2 986 = 66
		103	
Réf. (9)	$(CH_3O)^3P(Se)$.........	2 845 à 2 898 = 53	2 949 à 2 995-3 010 = 53
		104	
	$(CH_3O)^3P(O)$..........	2 856 à 2 915 = 59	2 960 à 3 005-3 017 = 51
		104	

3° *Absence* de composante *intense* au-dessous de 2 916 cm^{-1} pour les composés renfermant CH_3S [notamment les organophosphorés (9)].

4° Position *quasi-identique des fréquences* 2 916, 2 920, 2 905 cm^{-1} attribuées cependant par [(4), (6), (7)], à des modes de vibrations très différentes : nous les attribuons à un même mode de ν(CH) normal.

5° *Grande intensité* de 2 813-2 821 ou de 2 777-2 783 cm^{-1}, que ne peut expliquer une résonance (accidentelle) de Fermi pour tant de composés les uns oxygénés, les autres azotés.

6° *La comparaison des fréquences fondamentale et harmonique confirme le dédoublement* [(1), (2), (3), (5)] de ν_s. Par exemple, on notera que pour $(CH_3)^2O$ vapeur, les écarts 5 880-5 621 (2ν), 8 588-8 257 (3ν), 11 191-10 741 (4ν), sont double, triple, quadruple, de 2 998-2 886 = 112 cm^{-1}.

7° *La disparition de* ν(CH ←) *par formation d'un complexe à transfert de charges* avec HCl, SO_4H_2, BF_3, ...

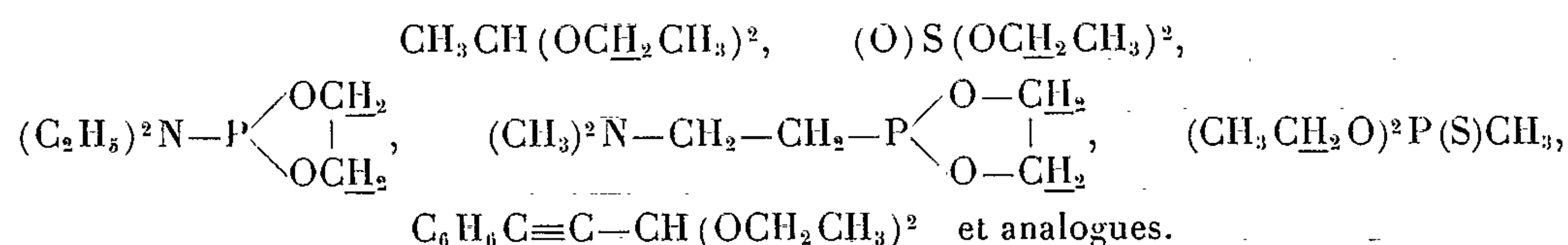
8° L'étude des *fréquences de déformation* pourrait également être invoquée.

9° On peut rapprocher le cas de CH étudié ici de la *chélation intramoléculaire du proton de* OH *ou* NH (²) avec O, N ou Cl.

Nous ne nous dissimulons pas que l'hypothèse de deux types de groupements, — qui nous paraît nécessaire —, n'est certainement pas suffisante pour interpréter les très nombreuses bandes observées. Il faut tenir compte également : 1° des combinaisons avec des bandes de basse fréquence provenant des vibrations du *réseau* cristallin et aux *couplages* intermoléculaires dans les solides; 2° des bandes dues aux « transitions *chaudes* »; 3° des bandes *harmoniques* ou de combinaisons qui, bien que peu intenses, ne sauraient, bien entendu, être négligées.

2. Résonance magnétique nucléaire. — S'il existe deux groupements CH distincts, *on devrait observer, en R. M. N., deux raies distinctes* δ_A(CH) et δ_B(CH ←). Toutefois, nous avons indiqué (¹⁰) que la distinction n'est pas possible pour $(CH_3)^2O$ à 30°C : *La fréquence de rotation de* CH_3 *est faible* vis-à-vis des fréquences de vibration infrarouge, mais trop grande par rapport à la fréquence 60 MHz utilisée en R. M. N.

Cependant, nous avons pu déduire des travaux de P. Jouve, de G. Mavel et G. L. A. Martin (¹¹), de M. L. Martin et G. J. Martin (¹²), etc., la possibilité de distinguer δ_A(CH) et δ_B(CH ←) : Il faut que des *encombrements stériques gênent la rotation de* $CH_2C\underline{H}_3$, *permettant ainsi d'observer en R. M. N. la perturbation de* CH *par les orbitales libres de* O *ou* N. C'est le cas de :



Dans ces divers exemples, la raie du proton de $OC\underline{H}_2$ est dédoublée. Divers auteurs désignent par « non équivalence magnétique » cette perturbation intramoléculaire et la relient à l'asymétrie de la molécule; nous l'attribuons à la « chélation » du proton de CH_2 avec l'oxygène.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(¹) R. Freymann et J. Guéron, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 859.

(²) R. et M. Freymann, *Cahiers de Physique*, 1943, p. 1449; *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 215; *Spectres infrarouges et structure moléculaire*, 1 vol., 1947, Gauthier-Villars, épuisé.

(³) L. Sobel, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 315, 347 et 834.

(⁴) J. Perchard, M. T. Forel et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 632-667.

(⁵) E. et M. Taillandier, *Comptes rendus*, 357, 1963, p. 1522.

(⁶) A. Pozefky et N. Goggeshall, *An. Chem.*, 23, 1951, p. 1611.

(⁷) M. J. Buttler et D. C. Mc Kean, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 465 et 1387.

(⁸) J. Le Brumant (communication personnelle).

(⁹) Mlle F. Hérail (communication personnelle).

(¹⁰) R. Freymann, *Colloque R. M. N.*, Cagliari-Sassari, septembre 1964.

(¹¹) G. Mavel et G. L. A. Martin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 110.

(¹²) M. L. Martin et C. J. Martin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4205 et *Tétrahedron letters*, 36, 1965, p. 3185.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Paris.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Diagramme de phases des mélanges fondus de nitrate d'argent et de nitrate de lithium.* Note (*) de M. **Yves Doucet**, Mlle **Catherine Vallet** et M. **Paul Canteri**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude de la température d'équilibre entre les phases solide et liquide des mélanges $AgNO_3$-$LiNO_3$ n'a pas mis en évidence l'existence de cristaux mixtes. Le calcul des coefficients d'activité, à partir de la courbe du liquidus, permet celui de l'enthalpie libre d'excès de la solution à sa température d'équilibre. Nous trouvons que les solutions sont « strictement régulières », avec une énergie d'interaction de 620 cal/mole.

Dans un travail précédent [1], l'étude cryométrique du mélange nitrate de potassium-nitrate de lithium avait permis de conclure au comportement strictement régulier des solutions de nitrate de lithium dans le nitrate de potassium. Il nous a semblé d'autant plus intéressant de faire une étude thermodynamique du mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium que nous avons observé [2] un comportement idéal pour le mélange nitrate d'argent-nitrate de potassium.

La technique expérimentale mise en œuvre a été décrite ailleurs [3]. Les sels purs sont des produits Merck. Leurs températures de fusion sont celles déjà trouvées lors de nos précédentes déterminations. Le nitrate de lithium fond à $253,1 \pm 0,1^{o}C$ et celui d'argent à $209,5 \pm 0,1^{o}C$. Le tracé du liquidus montre un point eutectique à la température de $171,7^{o}C$ pour une fraction molaire en $LiNO_3$ de 0,25. Ceci est en parfait accord avec la détermination de A. Palkin [4] qui rapporte pour cet eutectique une température de $171,5^{o}C$ pour $N_{LiNO_3} = 0,25$, tandis que les résultats plus récents de Sinistri et Franzosini [5] s'éloignent un peu plus des nôtres : $T_E = 179^{o}C$ et $N_{LiNO_3} = 0,24$.

Pour tracer la courbe idéale de ces solutions, nous avons utilisé les chaleurs de fusion des sels purs et les différences $\Delta C = C_l - C_s$ discutées dans une Note précédente [2], ce qui donne :

— Pour $AgNO_3$ solvant, la courbe des solutions idéales (un ion commun) est

$$\log_{10} N_{Ag} = 1,2502 - \frac{603,1}{T} + \varepsilon\left(\frac{1}{T}\right),$$

$$\varepsilon\left(\frac{1}{T}\right) = 1,112\left(\frac{482,5}{T} - 1 - \mathrm{Log}_e \frac{482,5}{T}\right);$$

— Pour $LiNO_3$ solvant, on a

$$\log_{10} N_{Li} = 2,665 - \frac{1406}{T} + \varepsilon'\left(\frac{1}{T}\right),$$

$$\varepsilon'\left(\frac{1}{T}\right) = 2,52\left(\frac{526,2}{T} - 1 - \mathrm{Log}_e \frac{526,2}{T}\right).$$

Nous avons ainsi pu déterminer les coefficients d'activité rationnels symétriques des corps dissous, la constante d'intégration s'obtenant graphi-

quement. Ce calcul étant fait dans tout le domaine de concentration, nous avons pu tracer la variation de G_{ex}, énergie libre d'excès des mélanges aux températures d'équilibre de la solution avec les cristaux du solvant pur (*fig.* 1).

La chaleur de mélange ne dépasse pas 150 cal/mole pour $N_{Li} = 0{,}45$, soit une température d'équilibre de 203°C. Le tracé de cette courbe ne

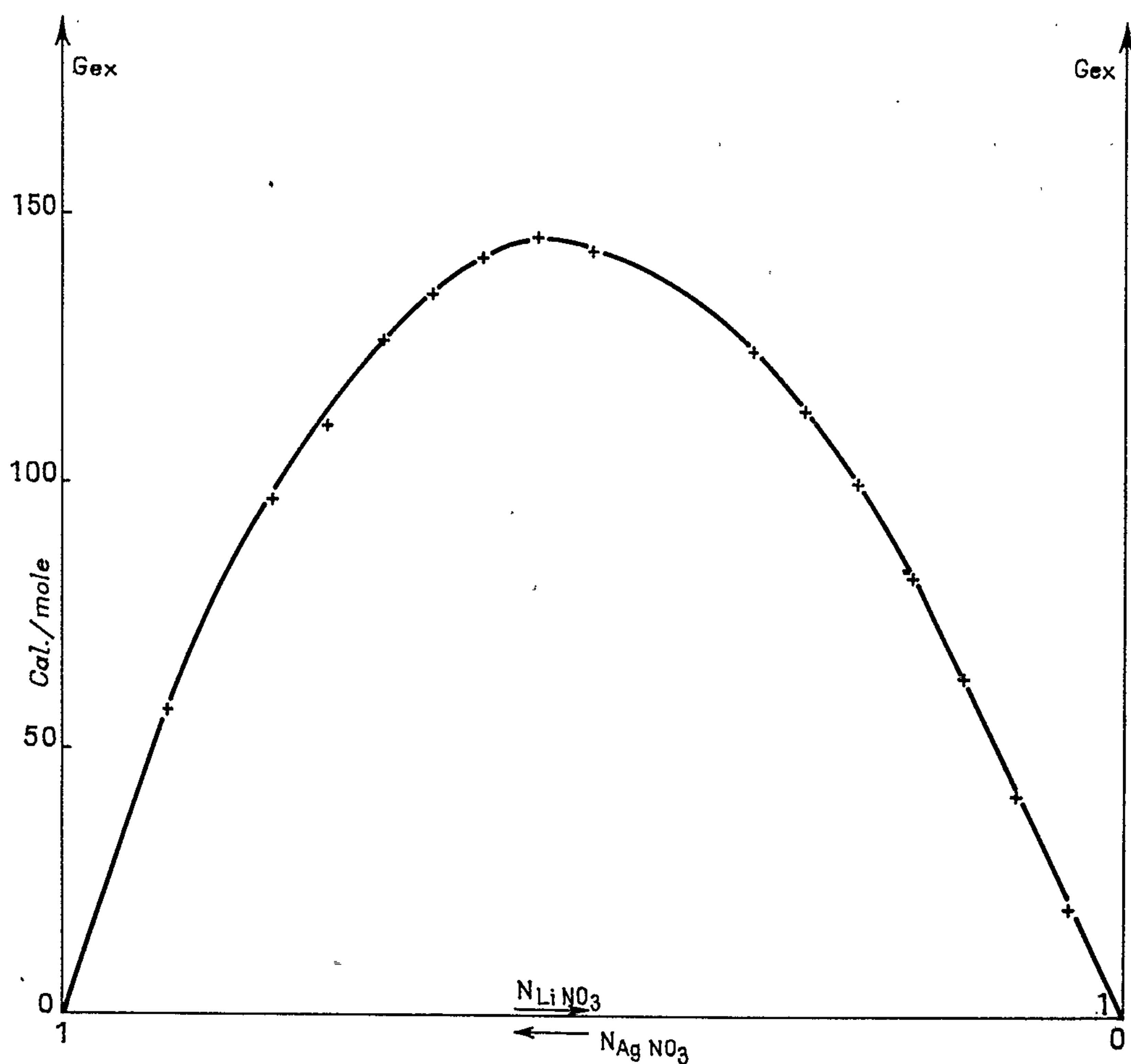


Fig. 1.

présente pas d'anomalie, ce qui semble nier l'existence de cristaux mixtes avancée par I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan ([6]) et controversée par Sinistri et Franzosini ([5]).

Il est encore plus intéressant de calculer pour chaque température le potentiel chimique du solvant $AgNO_3$, μ^E_{Ag} et celui du solvant $LiNO_3$, μ^E_{Li} et de porter leur variation en fonction du carré de la fraction molaire en corps dissous.

Ces variations sont linéaires et nous avons en calories par mole :

$$\mathrm{Log}_e f_{\mathrm{Ag}} = \frac{630}{\mathrm{RT}} \mathrm{N}_{\mathrm{Li}}^2, \qquad 0 < \mathrm{N}_{\mathrm{Li}} < 0,25;$$

$$\mathrm{Log}_e f_{\mathrm{Li}} = \frac{610}{\mathrm{RT}} \mathrm{N}_{\mathrm{Ag}}^2, \qquad 0 < \mathrm{N}_{\mathrm{Ag}} < 0,75.$$

Les solutions sont « strictement régulières » jusqu'à l'eutectique. Cette affirmation est étayée par les conclusions de nombreuses études électrochimiques. Cependant, la valeur du coefficient de proportionnalité obtenu, 620 cal/mole, est inférieur à celles fournies par Murgulescu (7), 1250 cal/mole, et Ketelaar (8), 1050 cal/mole, mais très proche de celles que Kleppa (9) a trouvées par voie calorimétrique pour le mélange équimoléculaire à 350°C : 648 cal/mole.

Récemment, Bakès (10) par des mesures de f. é. m. avec correction de potentiel de jonction, confirme nos mesures.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

(1) Y. Doucet et C. Vallet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1517.
(2) Y. Doucet et C. Naccache, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2838.
(3) Y. Doucet, *Techniques modernes et applications de la Cryométrie*, Dunod, Paris, 1959.
(4) A. Palkin, *J. russ. Ges.*, 58, 1926, p. 1334.
(5) C. Sinistri et P. Franzosini, *Ric. Sc. Pant. R. C.*, Sez. A abiol, 3, n° 4, 1963, p. 449-460.
(6) I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan, *Communicarile Acad. Rep. Pop. Rômine*, 10, 1960, p. 93.
(7) I. G. Murgulescu et D. I. Marchidan, *Communicarile Acad. Rep. Pop. Rômine*, 5, n° 1, 1960, p. 1.
(8) J. A. A. Ketelaar, *J. Chim. Phys.*, 61, n° 2, 1964, p. 44.
(9) O. J. Kleppa, R. B. Clark et L. S. Hersh, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 175.
(10) M. Bakès, *Thèse*, Strasbourg, mai 1965.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CAPILLARITÉ. — *Sur la détermination de la viscosité de solutions binaires de quelques substances organiques.* Note (*) de M. **Constantin Sălceanu**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'auteur expose un procédé propre et pratique pour déterminer la viscosité des liquides et étudie avec lui la viscosité de quelques mélanges en fonction du coefficient de compressibilité de diverses solutions. Il trouve que cette manière d'étude est plus intuitive dans la compréhension des phénomènes étudiés.

La méthode, avec laquelle nous avons entrepris la mesure de la viscosité des mélanges binaires, est un développement d'une idée ancienne [1] qui, basée sur la formule de Poiseuille, d'écoulement des liquides dans des tubes capillaires, permet de déterminer leurs viscosités dynamiques, par le simple déplacement de la colonne du liquide dans un tube capillaire.

En notant par l_1 et l_2 les déplacements de deux liquides, dont l'un est l'étalon, dans le tube capillaire et par η_1 et η_2 les coefficients de viscosité dynamique respectifs, en tenant compte des paramètres qui restent constants, la loi de Poiseuille appliquée permet d'écrire la relation suivante :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2}=\frac{l_2^2}{l_1^2},$$

relation qui montre que le rapport des coefficients de viscosité de deux liquides se trouvent en raison inverse au rapport des carrés de leurs déplacements dans le tube capillaire.

L'appareil, apporté à une forme nouvelle (*fig.* 1) consiste en un tube capillaire A, de 1 m de longueur, incliné de quelques degrés sur l'horizontale et fixé dans cette position. D'un côté, il se relie, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, avec le liquide à étudier. Celui-ci est contenu dans un vase en verre qui assure l'isolement thermique dans l'enceinte B, par un courant d'eau. La pression de l'air sur le liquide est maintenue constante à 76 cm de mercure, à l'aide d'un manomètre mobile à mercure, fixé sur un support à crémaillère, C.

Du côté opposé, la pression nécessaire pour faire monter le liquide dans le capillaire jusqu'à un degré marqué sur le tube, est assurée par la chute d'un poids métallique qui est libéré dans un tube en laiton D, par le déclenchement, à l'aide d'une pincette métallique fixée à un bouchon en caoutchouc, où il est accroché. Une petite ouverture circulaire ($\Phi = 2$ mm), pratiquée dans le tube de laiton, entre le bouchon et le poids métallique assure à celui-ci une chute régulière et constante.

L'appareil a été étalonné préalablement avec trois substances : eau, benzène et acétone, ayant des coefficients de viscosités assez différents, et la relation précédente a été vérifiée avec une erreur de 0,5 %, toutes

les mesures s'effectuant dans des conditions précises de température, pression et inclinaison du tube capillaire.

Nous nous sommes proposé de mesurer avec notre dispositif, la variation du coefficient de viscosité η de quelques solutions binaires de substances organiques en fonction de la variation du coefficient de compressibilité β de ces solutions. On a estimé que cette variation est plus intuitive, au point de vue de l'interprétation physique du phénomène étudié, que la même variation en fonction de la concentration, ou bien de la fraction molaire. En effet, l'augmentation du coefficient de compressibilité pour un mélange binaire signifie que l'espace intermoléculaire s'agrandit et a pour conséquence la diminution du coefficient de viscosité du mélange, s'il n'intervient pas d'interactions entre les molécules du mélange.

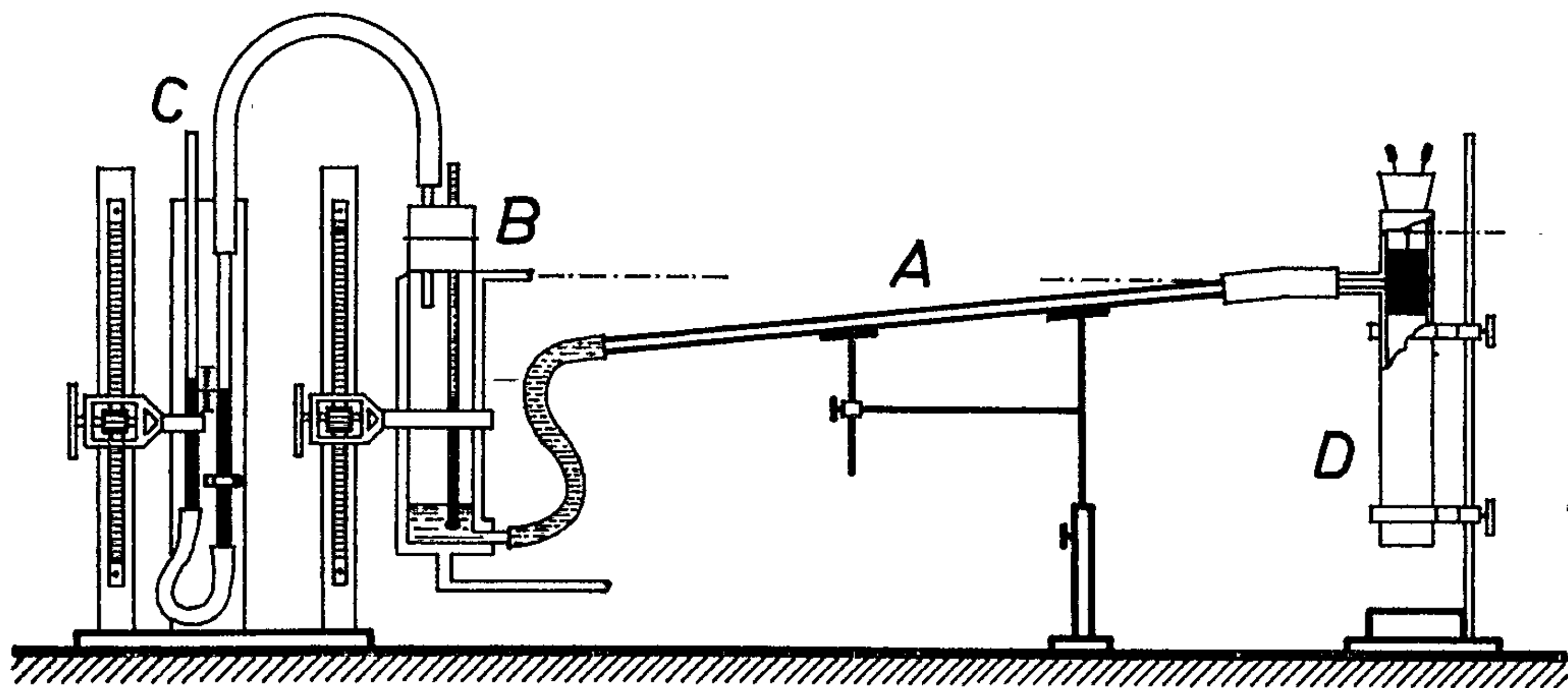


Fig. 1.

Ce comportement inverse entre les deux coefficients η et la fraction molaire (concentration) n'est élucidé que dans le cas des variations $\eta - \beta$. C'est le cas des solutions où il n'intervient aucune association intermoléculaire (*fig.* 2).

La première figure du diagramme 2 démontre ce comportement pour le mélange alcool éthylique-acétone. Les deux figures suivantes du diagramme 2 représentent la variation du coefficient de viscosité de deux liquides associés : eau-alcool éthylique et eau-acétone, en fonction du coefficient de compressibilité des mélanges étudiés. La partie montante de leurs courbes montre l'état d'association moléculaire. Elle est justifiée par la théorie de Jäger, qui admet que, pour une température constante, le coefficient de viscosité reste proportionnel au rayon de la molécule, qui, cette fois, subit un agrandissement à cause de l'association. Ce dernier effet est prépondérant sur celui qui explique la diminution du coefficient de viscosité avec l'augmentation du coefficient β (cas des solutions non associées) et, étant de signe contraire, justifie la variation directe des

coefficients η et β dans le cas des solutions où intervient une association des molécules des constituants.

La dernière figure représente la courbe de viscosité η — β des mélanges eau-acide acétique. La partie montante de la courbe est, de même, responsable de l'association entre les molécules d'eau et d'acide acétique. Elle correspond à une libération d'énergie sous forme de chaleur par les molécules en contact. Dans la branche descendante de la courbe, le phénomène d'association cesse de se produire à cause de l'absorption d'énergie

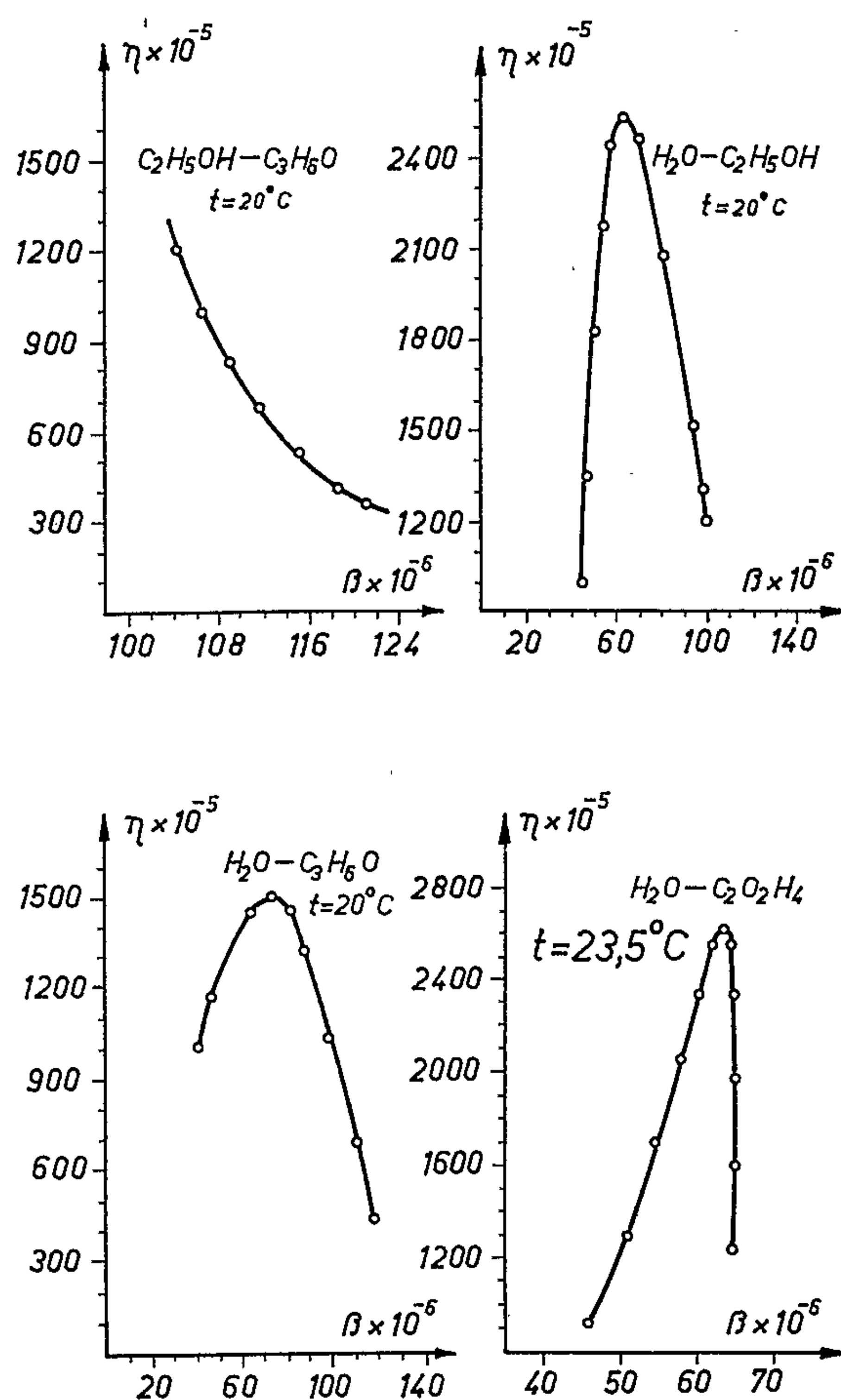


Fig. 2.

par les molécules d'acide acétique en excès. On constate ici, à la préparation des solutions, un petit abaissement de la température du mélange. Cette partie de la courbe entre dans l'interprétation normale de la courbe η — β des mélanges liquides non associés.

Les expériences faites sur la variation de la viscosité des mélanges eau-acétone, corroborent celles que nous avions entreprises sur les mêmes substances par voie de tension superficielle; elles contredisent les conclusions de certains auteurs ([2]), qui affirment que le processus des mélanges

eau-acétone est dû à une dissociation du complexe $(H_2O)_3$ en molécules simples sous l'influence de l'acétone.

Les courbes de variation du coefficient de viscosité η ne sont identiques, d'après nos mesures, que si elles sont considérées par rapport au coefficient β, ou bien à la fraction molaire f. Ainsi le maximum de leurs variations correspond, dans le cas des mélanges eau-acétone, à la fraction molaire 0,18, considérée par rapport à β et 0,16, considérée par rapport à la fraction molaire, f. Dans le cas des mélanges eau-alcool éthylique, le déplacement correspond à 0,26 et respectivement 0,24.

En conclusion, en étudiant avec un dispositif convenable la viscosité de quelques mélanges binaires, la représentation du coefficient η, en fonction du coefficient de compressibilité β, permet de donner une interprétation physique plus adéquate du phénomène de viscosité des mélanges liquides, que la représentation du même coefficient, en fonction de la fraction molaire, ou bien de la concentration.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

(1) C. SĂLCEANU, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1797.

(2) RAO-RAMASHANDRA, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, (A), 25, 1947, p. 190; L. BERGMANN, *Der Ultraschall*, 1954, p. 421.

(*Université de Timisoara,*
boulevard Vasile-Pîrvan, 4, *Timisoara, Roumanie.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse de la dispersion de la capacité différentielle des électrodes de platine monocristallines lisses et rugueuses.* Note (*) de M. **Jean Clavilier**, présentée par M. Georges Champetier.

La théorie de la dispersion avec la fréquence de la capacité différentielle des électrodes recouvertes d'un film d'oxyde proposée par L. Young [1] aboutit aux relations simplifiées suivantes :

$$\frac{1}{c_s} = A \log f + B, \tag{1}$$

$$r_s = A_1 f^{-1}, \tag{2}$$

les coefficients A et A_1 sont liés par la relation

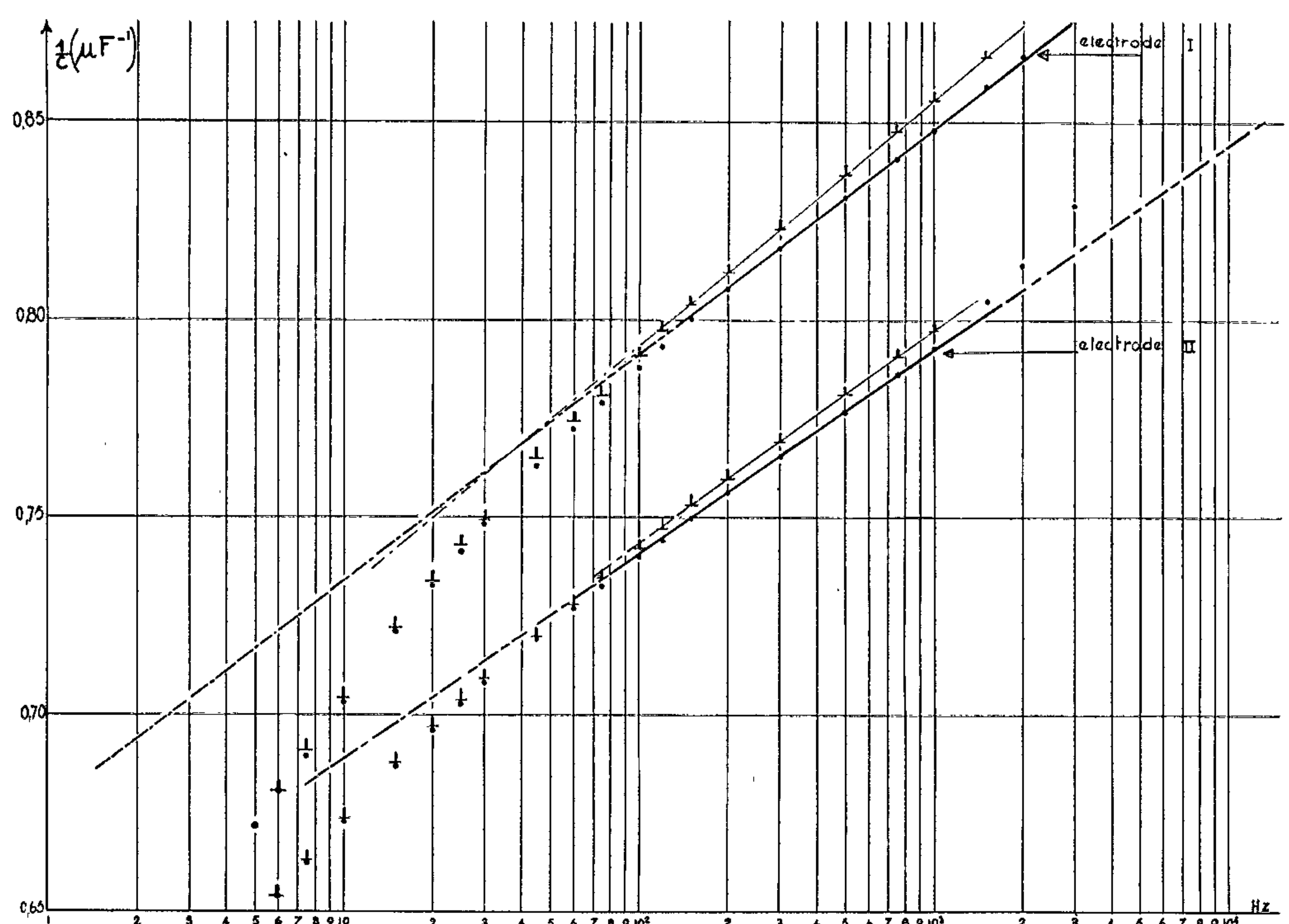
$$A = 9{,}2 A_1. \tag{3}$$

Les grandeurs c_s et r_s représentent la capacité et la résistance en série de l'impédance du film à la fréquence f; A, B, A_1 sont les coefficients qui caractérisent la dispersion et que la théorie permet de calculer à partir des paramètres qui définissent le film. Pour établir ces relations, Young fonde son calcul sur l'existence dans le film recouvrant le métal, d'un gradient exponentiel de la résistivité orienté suivant la normale à la surface de l'électrode supposée plane. Le modèle ainsi défini s'applique aux films d'oxydes obtenus par oxydation anodique de métaux tels que le tantale [2], le zirconium [3], le niobium [[1], [2]] et sous certaines conditions l'aluminium [2]. L'extension de ce modèle aux films minces ou aux films monoatomiques est sans signification physique. La résistivité qui est traitée dans cette théorie comme une grandeur macroscopique ne peut pas figurer directement dans un modèle moléculaire mieux adapté à la représentation des films de quelques couches atomiques ou monoatomiques tels ceux formés à l'interface platine-électrolyte.

Comme il a été montré dans une Note précédente [4], on observe avec les électrodes de platine des phénomènes de dispersion bien représentés par les relations (1), (2) et (3). Dans certaines conditions de potentiel, les relations (1) et (2) sont vérifiées dans un intervalle de fréquences restreint et en dehors de ce domaine des écarts importants apparaissent. Il serait donc intéressant de disposer d'une théorie qui rendît compte de ces écarts. Une relation théorique établie à partir d'une représentation moléculaire des films a été proposée par Winckel et de Groot [2]. Ces auteurs assimilent le film superficiel à un diélectrique auquel ils appliquent les résultats théoriques obtenus par Gevers et Du Pré [[5], [6]] pour les diélectriques amorphes.

Les idées directrices de la théorie sont ici résumées, on en trouvera le développement détaillé dans les références [2], [5] et [6]. Dans le film,

la position des ions ou l'orientation des dipôles peut être modifiée sous l'influence d'un champ électrique extérieur, on définit pour ces particules qui participent à la polarisation du diélectrique un temps de relaxation $\tau = \tau_0 \exp(q/kT)$, qu'on pourra rapprocher des constantes de temps des circuits élémentaires de la théorie de Young, dans cette expression q est la profondeur de la vallée de potentiel où se trouve retenue une particule



Solution KCl M/10. Potentiel + 850 mV (e. c. s.).
(I) Électrode lisse surface géométrique 5,75 mm².
(II) Électrode rugueuse attaquée 40 mn à l'eau régale surface géométrique 5,10 mm².
⊥ calculé par la relation (5);
● points expérimentaux.
On a fait coïncider par le choix de la constante d'intégration les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à la fréquence 6 Hz.

donnée, on suppose que q n'est pas constant dans le film, mais obéit à une fonction de répartition.

On voit que ce modèle peut sans difficulté s'appliquer à des films monoatomiques puisque les vallées de potentiel peuvent être distribuées superficiellement dans une seule couche atomique. Partant de l'expression de la variation de la constante diélectrique avec la fréquence établie par Gevers et du Pré, Winckel et de Groot ont obtenu la relation suivante entre la capacité c_s, la résistance r_s et la fréquence f,

$$\frac{d\left(\frac{1}{c_s}\right)}{d(\mathrm{Ln} f)} = 4 f r_s. \tag{4}$$

Cette relation est l'expression générale de la relation (3), elle s'y réduit dès que les relations (1) et (2) s'appliquent.

Pour les calculs numériques nous avons utilisé l'équation (4) sous la forme équivalente

$$\frac{d\left(\frac{1}{C_s}\right)}{df} = 4\, r_s. \tag{5}$$

(On remarquera qu'une relation identique, au coefficient de proportionnalité près, est applicable à la capacité de diffusion et à la résistance de diffusion lors de la décharge d'ions électroactifs sur une électrode.)

Pour établir la validité de la relation (5) pour l'électrode de platine, nous avons choisi d'étudier la dispersion à un potentiel où elle n'obéit aux relations (1) et (2) que dans un étroit domaine de fréquences et nous avons analysé deux cas, celui d'une électrode monocristalline lisse et celui d'une électrode monocristalline rugueuse pour mettre en évidence le rôle particulier que peut jouer la rugosité dans la dispersion ([7]).

On trouvera dans la référence ([4]) la description de la préparation d'une électrode monocristalline lisse. On a obtenu l'électrode rugueuse par attaques de l'électrode lisse par de l'eau régale à 100°C, l'électrode était ensuite rincée à l'eau tridistillée et recuite dans une ampoule étanche pendant 10 mn à 1500°C sous une atmosphère raréfiée composée d'un mélange d'argon et d'hydrogène, l'électrode était refroidie lentement et de l'argon admis dans l'ampoule jusqu'à ce que la pression intérieure devînt légèrement supérieure à la pression atmosphérique. L'électrode était rapidement adaptée sur la cellule de mesure, cette opération mettait l'électrode au contact de l'air pendant 2 à 3 s. Ce traitement thermique appliqué à l'électrode rugueuse aussi bien qu'à l'électrode lisse avait pour but de mettre les deux surfaces métalliques dans des états physicochimiques initiaux identiques.

Les mesures ont été faites sur le système constitué par l'électrode de platine au contact d'une solution 0,1 M de chlorure de potassium, au potentiel de 850 mV (e. c. s.) à 25°C, le système ayant atteint son état d'équilibre, la capacité et la résistance avaient cessé d'évoluer au cours du temps ainsi que le courant traversant l'interface qui était inférieur à 8.10^{-9} A.cm^{-2}.

Sur le graphique on a porté les valeurs de la capacité mesurée et la capacité calculée par la relation (5) à partir de la résistance mesurée, déduction faite de la résistance de l'électrolyte. On voit qu'il y a un bon accord entre les deux courbes et pour les deux types d'électrodes dans un large domaine de fréquence.

Il n'est pas possible de rendre compte de la dispersion au-dessus de 1,5 kHz par la relation (5), cependant la résistance varie dans ce domaine linéairement avec $f^{-1/2}$ et $1/c$ s'écarte de la fonction linéaire en $\log f$

d'une quantité proportionnelle à $f^{1/2}$, ces deux variations peuvent être représentées par deux termes liés par une relation du type (5), mais dans laquelle le coefficient de proportionnalité pour de nombreux cas examinés par ailleurs serait voisin de l'unité.

Dans le domaine de fréquences où les relations (1) et (2) sont vérifiées, le rapport A/A_1 pour l'électrode (I) est égal à 8,65 et 8,90 pour l'électrode (II). Ce rapport est connu à $\pm 1\ \%$, on peut donc dire qu'au moins pour l'électrode (I) l'écart à la valeur théorique est significatif.

Le rapport de la capacité de l'électrode rugueuse à celui de l'électrode lisse donne un coefficient dont nous admettrons qu'il mesure la rugosité de l'électrode. Ce rapport a été calculé à différentes fréquences, le tableau montre que ce rapport varie légèrement, ceci provient d'un manque de reproductibilité des courbes capacité fréquence plus que d'une modification de la dispersion due à la rugosité.

f (Hz)........	10	60	200	750
$\frac{C_{\text{rugueuse}}}{C_{\text{lisse}}}$.......	1,175	1,198	1,205	1,205

On peut conclure que dans le domaine 5 Hz-1 kHz la rugosité maximale obtenue par le procédé d'attaque d'un monocristal qui conduit à une faible valeur du coefficient de rugosité, n'introduit pas de terme particulier dans la dispersion et tout se passe comme si pour l'électrode rugueuse on étudiait une électrode de plus grande surface.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) L. YOUNG, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1250.
(2) P. WINKEL et D. G. DE GROOT, *Philips Res. Repts.*, 13, 1958, p. 489.
(3) N. G. BARDINA et P. D. LUKOVTSEV, *J. Chim. Phys. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 37, 1963, p. 1008.
(4) J. CLAVILIER et R. PINEAUX, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 891.
(5) M. GEVERS et F. K. DU PRÉ, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1946, p. 47.
(6) M. GEVERS, *Philips Res. Repts.*, 1, 1946, p. 279.
(7) R. DE LEVIE, *Electrochimica Acta*, 10, 1965, p. 113.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Possibilités d'obtenir des informations sur la limite élastique à vitesse de sollicitation élevée, et sur les processus de rupture, par fractionnement de l'essai Charpy* (¹). Note (*) de M. **Jacques Gouzou**, transmise par M. Georges Chaudron.

En donnant au mouton une énergie trop faible pour rompre l'éprouvette, et en mesurant la déformation de celle-ci après l'essai, on peut obtenir des informations sur la limite élastique correspondant aux grandes vitesses de sollicitation. On peut également obtenir, par cette méthode, des informations utiles sur les processus de rupture.

On sait que l'essai Charpy détermine l'énergie absorbée par la rupture d'un barreau entaillé, à une température connue, en brisant ce barreau à l'aide d'un mouton dont l'énergie cinétique est supérieure à celle nécessaire à la rupture, et en mesurant l'énergie que possède encore le mouton après la rupture. Il est possible d'obtenir des informations nouvelles sur les mécanismes de déformation et de rupture en donnant au mouton une énergie trop faible pour rompre l'éprouvette, mais suffisant à la déformer plastiquement.

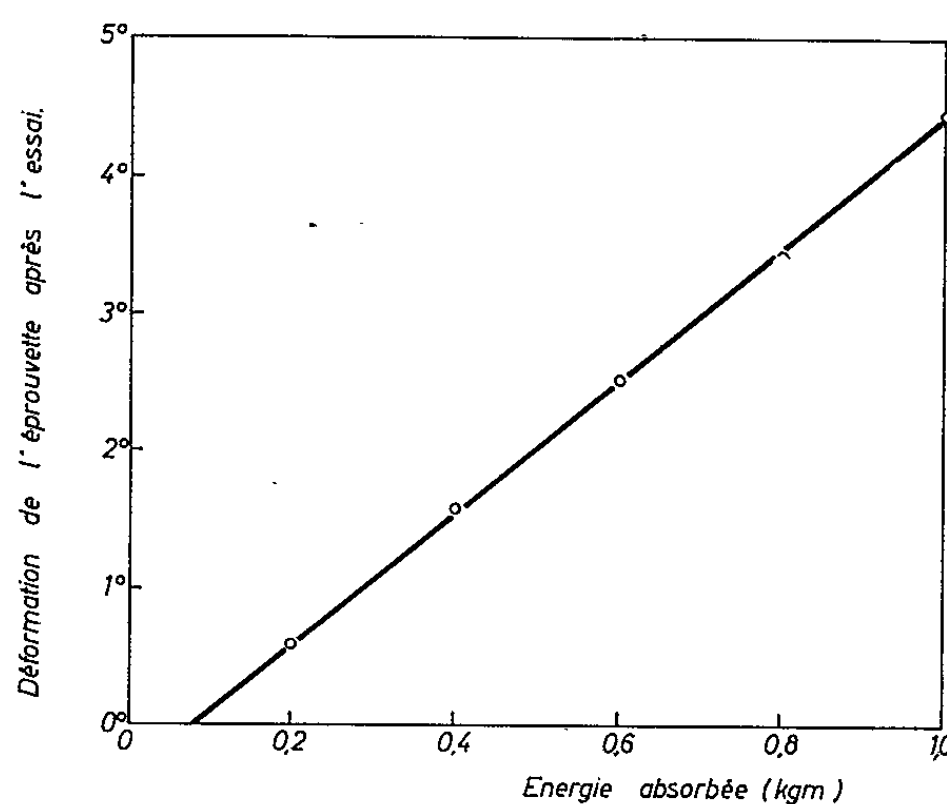


Fig. 1. — Déformation d'une éprouvette Charpy V, mesurée par l'angle formé par les deux branches après l'essai, en fonction de l'énergie absorbée par l'éprouvette, dans le cas d'un acier à 0,12 % C-0,83 % Mn-0,15 % Si, sollicité à — 40°C.

Si l'énergie mise en jeu est relativement faible, on peut déterminer la limite élastique dans une sollicitation rapide. La figure 1 donne un exemple de résultats obtenus au cours de tels essais, sur des éprouvettes Charpy V, dans le cas particulier d'un acier à 0,12 % C-0,83 % Mn-0,15 % Si, déformé à — 40°C. Chaque point provient d'une éprouvette distincte. On note que la déformation croît linéairement avec l'énergie mise en œuvre, mais que

la déformation nulle correspond à une énergie non nulle. Ce résultat suggère que l'abscisse à l'origine représente l'énergie élastique emmagasinée dans l'éprouvette avant le début de la déformation plastique, et que la loi linéaire mesure l'énergie à mettre en œuvre pour déformer plastiquement l'éprouvette.

Dans un essai de déformation dynamique de ce type, la vitesse de chute du mouton est évidemment inférieure à ce qu'elle est dans un essai Charpy proprement dit, puisque le mouton tombe d'une hauteur moindre. On a cependant, dans un tel essai, une vitesse de déformation très différente de ce qu'elle est dans un essai statique, et aisément calculable.

On sait que Green et Hundy ([2]) ont étudié par voie théorique la répartition des contraintes et des déformations dans l'éprouvette Charpy V, pour un matériau rigide-plastique. Admettant cette répartition de contraintes, il est possible de déduire, de la pente de la droite de la figure 1, la limite élastique inférieure correspondant à la vitesse de déformation de l'essai considéré. L'abscisse à l'origine permet de calculer la limite élastique supérieure.

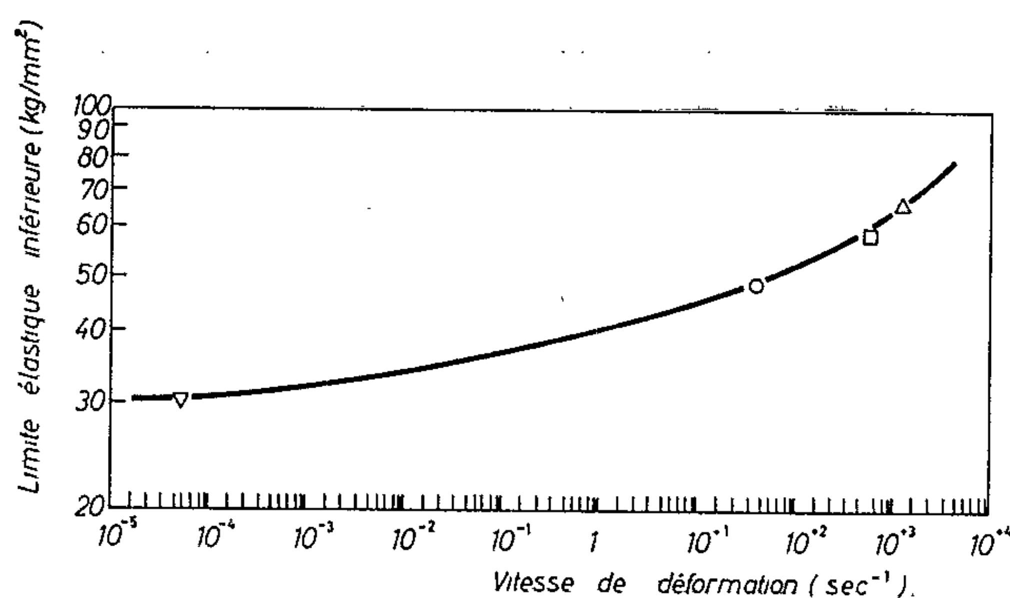


Fig. 2. — Variation de la limite élastique inférieure avec la vitesse de déformation, pour un acier à 0,12 % C-0,83 % Mn-0,15 % Si sollicité à la température ambiante. ▽, traction statique; ○, traction-choc; □, mouton de 30 kgm; △, mouton de 5 kgm.

En groupant la limite élastique inférieure mesurée dans un essai de traction statique, celle mesurée au cours d'essais de traction-choc analysés sur la même base que ci-dessus, et celles mesurées par des essais de flexion-choc sur différents moutons, on obtient la loi de variation de la limite élastique inférieure en fonction de la vitesse de sollicitation, dans une gamme de vitesses très étendue. La figure 2 donne un exemple de courbe obtenue de cette manière. On observe que la loi ainsi trouvée est très proche de la loi de variation de la vitesse d'une dislocation libre en fonction de la contrainte appliquée, telle qu'elle a été observée par Johnston et Gilman ([3]). Pour les faibles vitesses de déformation, il existe une relation à peu près linéaire entre le logarithme de la vitesse de déformation et le logarithme de la limite élastique inférieure, et dans ce domaine de vitesse, une augmen-

tation importante de la vitesse de déformation n'entraîne qu'un faible accroissement de la limite élastique. Pour les déformations très rapides, au contraire, la limite élastique inférieure tend à s'accroître de plus en plus rapidement lorsqu'on augmente la vitesse de déformation.

Le fractionnement de l'essai Charpy permet également d'obtenir des informations nouvelles dans le domaine de la rupture lorsque les énergies mises en jeu pour déformer l'éprouvette sont plus élevées. La figure 3 donne un exemple de résultats obtenus au cours d'un essai fractionné de

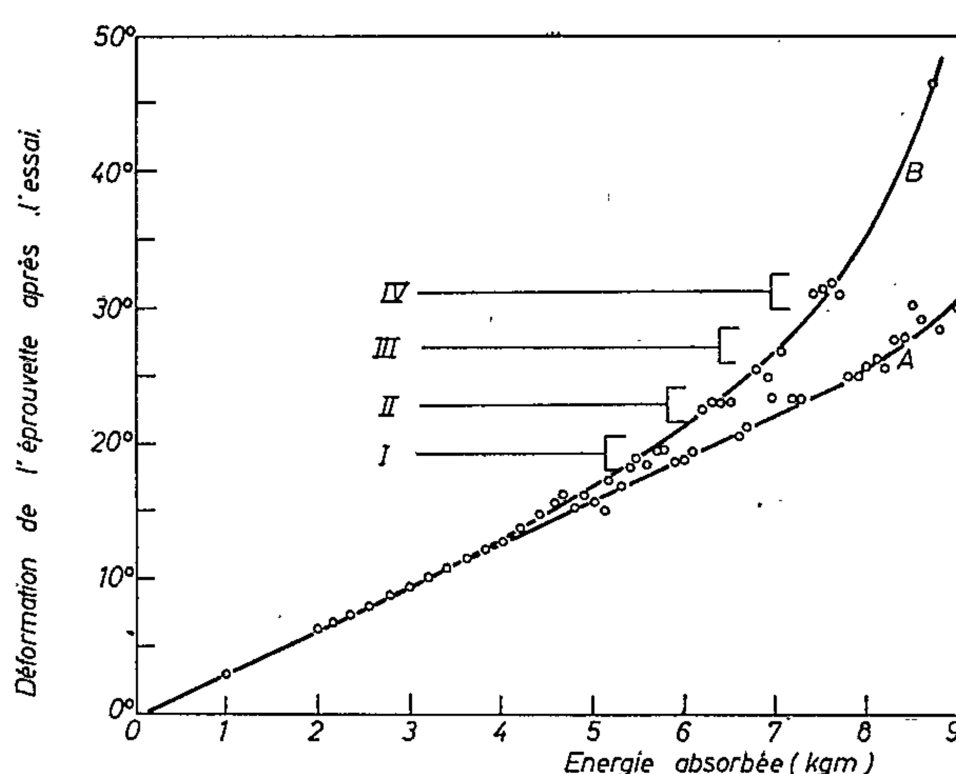


Fig. 3.

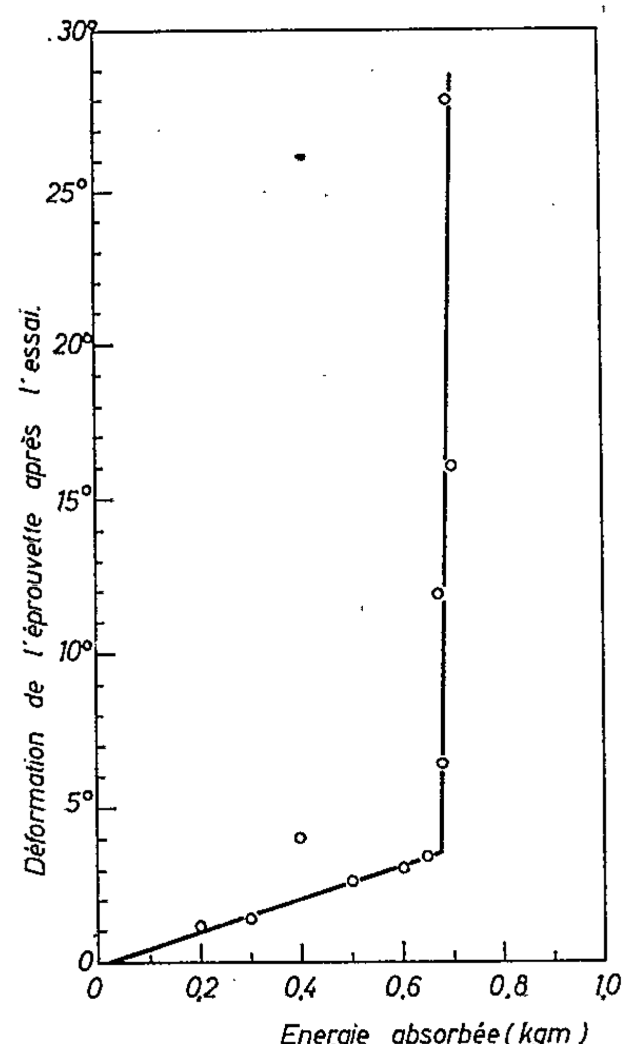


Fig. 4.

Fig. 3. — Résultats obtenus dans un essai Charpy V fractionné, à — 40°C dans le cas d'un acier à 0,20 % C-1,46 % Mn-0,21 % Si.

Fig. 4. — Résultats obtenus dans un essai Charpy V fractionné, à — 40°C dans le cas d'un acier à 0,12 % C-0,83 % Mn-0,15 % Si à gros grain (d = 0,1 mm).

ce genre, dans le cas particulier d'un acier à 0,20 % C-1,46 % Mn-0,21 % Si, sollicité à une température relativement basse dans la zone de transition (— 40°C).

On observe que la déformation plastique croît d'abord suivant une loi parfaitement linéaire et se dédouble ensuite en deux branches A et B. La branche inférieure A, rectiligne jusqu'à 8 kgm, prolonge exactement la loi linéaire initiale, ce qui suggère que les éprouvettes correspondant à cette branche se sont déformées plastiquement, sans qu'il y ait début de rupture. Les éprouvettes correspondant à la branche B, au contraire, sont beaucoup plus déformées pour une même absorption d'énergie, ce qui suggère qu'il existe dans ces éprouvettes une rupture en progression.

Il est vraisemblable que l'existence des deux branches A et B, montrant la coexistence de deux états distincts à une même température, est liée au phénomène de la bimodalité de la rupture, observé par Ulmo, Bastenaire et Borione ([4]).

On observe, en outre, que les points de la branche B se répartissent en quatre groupes, I à IV, correspondant à des angles de pliage croissant en progression arithmétique : 19°20'-23°20'-27°20'-31°20', ce qui suggère que la rupture progresse par sauts dans ces éprouvettes. Il est probable que cette progression de la rupture par sauts est liée à l'existence d'une alternance de zones déformées et non déformées, observée par Green et Hundy ([2]) dans la déformation dynamique de l'éprouvette Charpy V : la rupture progresserait donc d'une zone déformée à la suivante, sans s'arrêter entre deux de ces zones. Il est vraisemblable que cette progression de la rupture par sauts successifs est à la base des paliers observés dans la courbe énergie-température par Wellinger et Pröger ([5]). En effet, si l'on admet que la rupture peut devenir fragile au moment où elle accomplit un saut d'une zone déformée à la suivante, l'énergie absorbée par l'éprouvette au moment où la rupture devient fragile correspondra à l'énergie absorbée par l'un ou l'autre des groupes de points I à IV, et l'on arrive à la conclusion que certains niveaux d'énergie apparaîtront plus fréquemment que d'autres dans la courbe énergie-température, ce qui tendra donc à former une courbe en paliers. Notons, en terminant, que la courbe à deux branches de la figure 3 ne s'observe pas pour tous les aciers.

Le fractionnement de l'essai Charpy donne également des résultats intéressants dans le cas d'une rupture qui se propage avec une faible absorption d'énergie. La figure 4 donne un exemple de résultats obtenus dans un essai de ce type pour un acier à 0,12 % C-0,83 % Mn-0,15 % Si, à gros grain, sollicité à — 40°C. Dans cet essai, on a pu choisir des positions initiales du mouton suffisamment rapprochées pour obtenir des ruptures partielles ayant progressé plus ou moins dans l'éprouvette. Dans ce cas particulier, l'énergie nécessaire à la propagation de la rupture était de 0,13 kgm/cm².

(*) Séance du 20 septembre 1965.

([1]) Recherches exécutées sous les auspices de l'I. R. S. I. A.

([2]) A. P. Green et B. B. Hundy, *J. Mech. Phys, Solids*, 4, 1956, p. 128.

([3]) W. G. Johnston et J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 129.

([4]) J. Ulmo, F. Bastenaire et R. Borione, *Rev. Métall.*, 50, 1953, p. 868.

([5]) K. Wellinger et M. Pröger, *Arch. Eisenh.*, 35, 1964, p. 221.

(Centre National de Recherches métallurgiques, Abbaye du Val Benoît, Liège, Belgique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des spinelles mixtes formés par oxydation à 1050°C des solutions solides entre protoxydes de fer et de manganèse.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bocquet** et **Walter Dornelas**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié l'oxydation d'échantillons de protoxyde mixte de fer et de manganèse sous faible pression d'oxygène à 1050°C. Nous avons précisé la forme et l'orientation cristallographique de la phase spinelle mixte qui se développe à partir du protoxyde ainsi que les rapports de composition entre le précipité et la matrice.

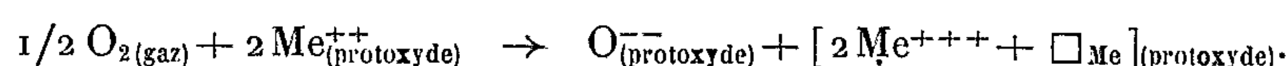
Au cours de l'oxydation d'un échantillon compact et monophasé de protoxyde de fer et de manganèse $(Fe, Mn)_{1-x}O$, il apparaît une seconde phase d'oxyde spinelle $(Fe, Mn)_3O_4$.

Nous avons étudié la morphologie de cette seconde phase après les recuits d'oxydation à 1050°C, sous une pression d'oxygène de 10^{-5} à 10^{-6} torr. Les recuits sont arrêtés lorsque 5 % environ de la matrice est transformée en spinelle, de façon à avoir une quantité faible mais observable de précipité. Les recuits sont suivis d'une trempe.

Les échantillons de protoxyde sont préparés en frittant sous pression (1) des mélanges Fe, Fe_2O_3, MnO en proportions déterminées. Ils ont une forme cylindrique ($\varnothing = 6$ mm, $h = 3$ mm) et une densité de l'ordre de 99 % de la densité théorique. Ils sont saturés en métal (2). Quatre compositions définies par des rapports $Mn/(Mn + Fe) = 10$, 30, 50 et 80 % ont été étudiées.

On observe l'évolution suivante au cours de l'oxydation.

1. Pendant une première période, l'écart à la stœchiométrie du protoxyde, déduit de la valeur du paramètre cristallin, augmente. Le protoxyde reste cependant monophasé. L'interprétation est la suivante. A l'interface gaz-oxyde, l'oxygène est fixé avec création de lacunes cationiques suivant la réaction



$$1/2\, O_{2\,(gaz)} + 2\, Me^{++}_{(protoxyde)} \rightarrow O^{--}_{(protoxyde)} + [2\, Me^{+++} + \square_{Me}]_{(protoxyde)}.$$

Les lacunes entraînent l'existence d'un gradient de concentration cationique dirigé de l'extérieur vers le centre. Or, suivant la plupart des auteurs, le sous-réseau de l'oxygène est fixe et ce sont donc les cations qui rétablissent l'équilibre en migrant vers l'extérieur par échange avec les lacunes [(3), (4)]. Le protoxyde restant s'appauvrit en métal et son écart à la stœchiométrie augmente.

2. Lorsque l'écart à la stœchiométrie maximal est atteint, la précipitation du spinelle $(Fe, Mn)_3O_4$ commence aux joints de grains et dans les grains. Sauf dans une couche corticale dont l'épaisseur atteint 1 à 2 diamètres de grains, on n'observe pas de gradient visible de la concen-

tration du précipité spinelle, lorsqu'on va de l'extérieur vers le centre de l'échantillon.

A l'intérieur des grains, nous avons observé des précipités de formes géométriques : cubes, plaquettes, laissant supposer une relation d'épitaxie

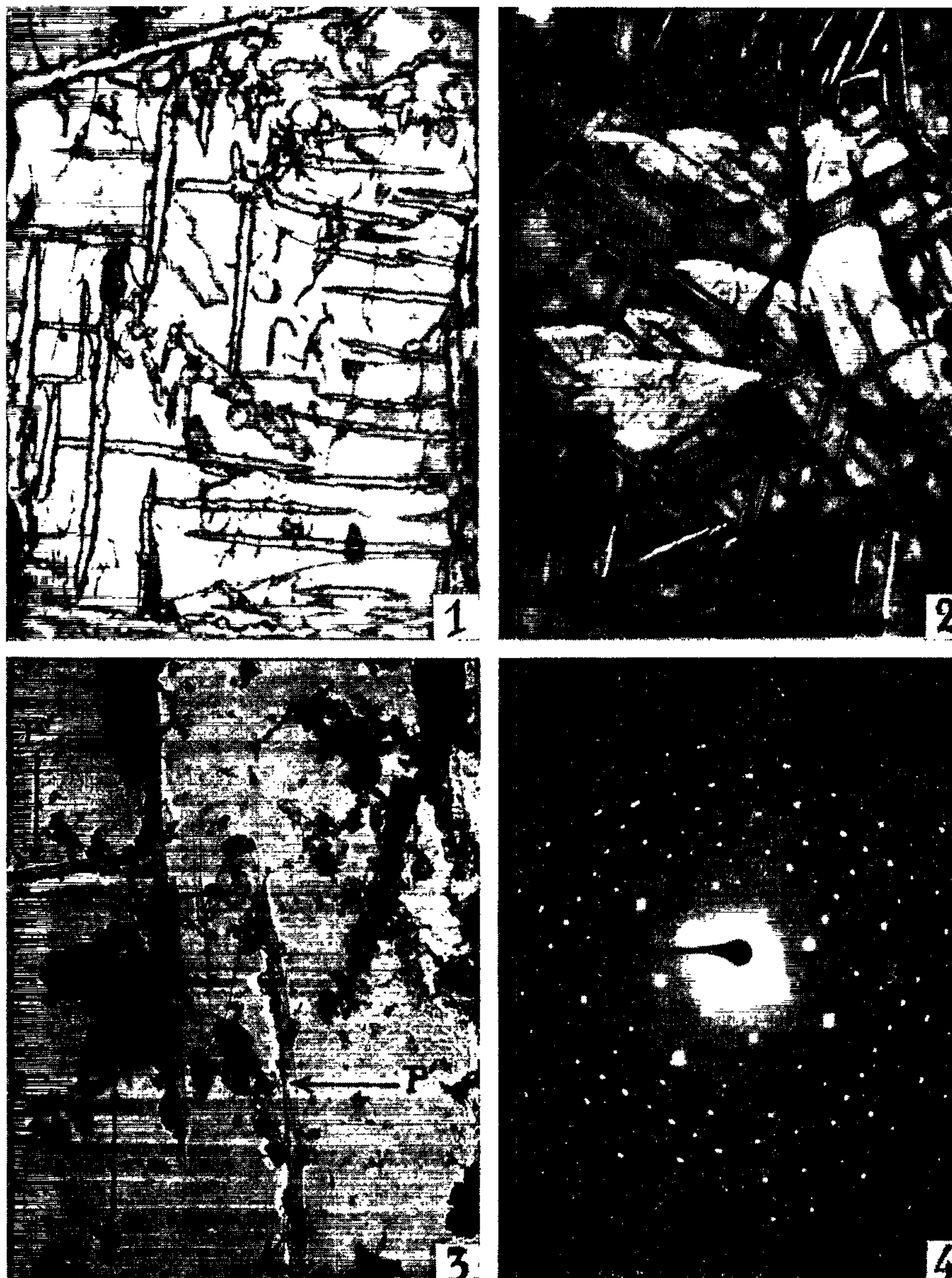


Fig. 1. — Plaquettes de spinelle
formées dans un protoxyde $(Fe_{0,70}Mn_{0,30})_{1-x}O$ oxydé. (G × 1000.)

Fig. 2. — Plaquettes de spinelle
formées dans un protoxyde $(Fe_{0,20}Mn_{0,80})_{1-x}O$ oxydé.
Attaque poussée du protoxyde. (G × 1000.)

Fig. 3. — Réplique extractive sur un protoxyde $(Fe_{0,20}Mn_{0,80})_{1-x}O$. (G × 5 000.)
P, plaquette extraite;
P′, trace en relief des deux autres directions de plaquettes.

Fig. 4. — Diffraction électronique sur la plaquette de spinelle P.

entre la matrice et la seconde phase. Nous avons déterminé cette relation en étudiant le cas des plaquettes.

Les figures 1 et 2 montrent des plaquettes formées dans des protoxydes définis par les rapports Mn/(Mn + Fe) = 30 et 80 %. Leur forme est plus régulière dans le cas du protoxyde à 80 %. Nous avons tenté de définir les relations d'épitaxie entre les deux phases :

1° *Plan d'accolement de la matrice de protoxyde mixte avec les plaquettes de spinelles.* — Un examen micrographique de la surface polie et attaquée au chloral du protoxyde montre trois directions de plaquettes au sein d'un même grain. Par conséquent, le plan d'accolement ne peut être qu'un plan cristallographique d'indices simples. Dans un grain orienté de façon qu'une direction de plaquette soit dans le plan d'observation, les deux autres directions sont à 90° (*fig.* 1 et 2), ce qui suggère que le plan d'accolement de la matrice est un plan {100}.

2° *Plan d'accolement des plaquettes de spinelle avec la matrice.* — Une attaque anodique poussée met en relief les plaquettes de spinelle sur la matrice de protoxyde. Une réplique extractive au carbone permet de les détacher en conservant l'orientation primitive qu'elles avaient dans la matrice. Nous avons étudié de telles répliques en diffraction électronique en transmission. On peut trouver des plaquettes dont les faces sont orientées parallèlement au plan de la réplique (*fig.* 3), les traces à 90° des deux autres directions sont encore visibles. Le cliché de diffraction électronique sur ces plaquettes (*fig.* 4) montre que leur face est dans un plan {100} du cristal de spinelle.

La relation d'orientation cherchée est donc

$$\{100\}_{\text{protoxyde mixte}} // \{100\}_{\text{spinelle mixte}}.$$

Une relation d'orientation identique a été observée dans le cas de la précipitation de $MgFe_2O_4$ dans MgO [5].

Les plaquettes de spinelle se développent sans modifier l'orientation de la seconde phase par rapport à la matrice. Il y a seulement un réarrangement des cations dans les interstices tétraédriques et octaédriques du sous-réseau anionique. Les plans d'accolement ne sont pas les plus denses de la structure C.F.C.; mais ils correspondent certainement à un point de rebroussement de la courbe d'énergie interfaciale en fonction de la désorientation [6]. Dans ce cas une interface plane peut être stable même si les précipités de spinelle croissent par diffusion à longue distance, ce qui favorise plutôt les formes dendritiques. Ceci explique l'existence de précipités en forme de plaquettes.

Quand l'oxydation du protoxyde mixte se poursuit, la croissance des précipités de spinelle nécessite effectivement une diffusion des cations dans la matrice. C'est ce que nous avons conclu des mesures à la microsonde de Castaing et des mesures de paramètre cristallin en chambre de Debye et Scherrer circulaire qui montrent que le spinelle précipité a

toujours un rapport Fe/(Fe + Mn) plus élevé que la matrice de protoxyde dans laquelle il se forme. Lorsqu'on oxyde dans les conditions indiquées ci-dessus, des protoxydes de rapport Mn/(Fe + Mn) croissants, on constate que ce même rapport croît jusqu'à 33 % dans les premières traces de spinelle mixte. Cette valeur correspond au ferrite Fe_2MnO_4. Elle n'est pas dépassée quand la concentration en manganèse du protoxyde continue d'augmenter. Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) G. Vagnard et J. Manenc, *Publications de l'I. R. S. I. D.*, Série A, n° 308, 1963.
(2) J. P. Bocquet, W. Dornelas et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4771.
(3) Mme N. Libanati, J. Philibert et J. Manenc, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1156.
(4) R. F. Tylecote et T. E. Mitchell, *J. Iron Steel Inst.*, 196, 1960, p. 445.
(5) W. D. Kingery, *Introduction to Ceramic*; John Wiley and Sons, Inc. New-York-London, 1960, p. 321.
(6) C. S. Barret, *Structure des métaux*, Dunod, Paris, 1957, p. 514.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.)

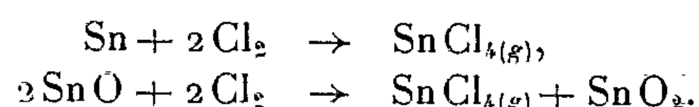
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un oxyde d'étain de formule* Sn_5O_6. Note (*) de MM. **Claude Decroly** et **Mehdi Ghodsi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une recherche concernant la réduction partielle de l'oxyde stannique par le fer sous pressions réduites ([1]) nous avons été amenés à étudier le comportement de l'oxyde stanneux à diverses températures et à préciser quelque peu nos connaissances sur les oxydes intermédiaires. Berzelius aurait isolé l'oxyde Sn_2O_3 et Ditte, l'oxyde Sn_3O_4 ([2]). Des travaux beaucoup plus récents semblent indiquer qu'il existe encore quelques divergences d'opinion concernant ces oxydes intermédiaires. Spandau et Kohlmeyer [([3]), ([4])] admettent l'existence de Sn_3O_4, tandis que Klushin, Nadinskaya et Bogatina ([5]) considèrent que seul l'oxyde Sn_2O_3 peut exister. Enfin, Platteeuw ([6]), sur la base de ses expériences de réduction, considère qu'il ne peut exister que l'oxyde stanneux et l'oxyde stannique.

Nous avons repris l'étude expérimentale de cette question en étudiant le comportement de l'oxyde stanneux pur chauffé, soit sous vide, soit en atmosphère d'argon, à diverses températures. L'examen radiocristallographique montre que la dismutation de l'oxyde stanneux ne devient appréciable qu'à partir de 425°C et que, à 600°C, elle est complète après 3 h. Les rayons X mettent également en évidence que dans un domaine de températures compris entre 425 et 500°C, outre les raies de l'étain, de l'oxyde stannique et de l'oxyde stanneux, il existe des raies d'un composé non encore identifié. L'intensité de ces raies est maximale à 475°C, mais elles disparaissent à 500°C. Il apparaît donc que, dans un intervalle de température assez étroit, il peut se former un oxyde intermédiaire non encore identifié. D'autre part, même dans le domaine de température où cet oxyde est stable, il ne peut être obtenu à l'état pur mais il reste toujours mélangé à l'étain, l'oxyde stanneux et l'oxyde stannique.

Nous nous sommes efforcés de déterminer la formule stœchiométrique de ce composé inconnu, et après quelques tâtonnements, nous avons adopté une méthode combinant l'analyse radiocristallographique avec l'analyse chimique. Nous avons établi d'abord des diagrammes d'étalonnages en partant de mélanges d'oxyde stanneux et d'oxyde stannique de composition connue. Nous avions ainsi la possibilité de déterminer la proportion de ces deux oxydes dans des mélanges de composition inconnue et provenant de la dismutation partielle de l'oxyde stanneux à 475°C. Sur une partie aliquote des produits de la réaction on fait passer du chlore sec à chaud, ce qui a pour effet d'éliminer l'étain et l'oxyde stanneux. Par contre, l'oxyde stannique et l'oxyde inconnu ne sont pas touchés. La perte de poids

résultant du traitement par le chlore correspond aux réactions



$$Sn + 2\,Cl_2 \rightarrow SnCl_{4(g)},$$
$$2\,SnO + 2\,Cl_2 \rightarrow SnCl_{4(g)} + SnO_2.$$

On voit donc que la chloruration de l'oxyde stanneux ne fait disparaître que la moitié de l'étain. Toutefois, connaissant la proportion de l'oxyde stanneux contenu dans l'échantillon de départ, par l'analyse aux rayons X, on peut évaluer le poids d'étain qu'il contient. Une autre méthode a également été utilisée en mettant l'étain en solution, à froid, dans une solution de chlorure cuivrique à pH 2 (7).

On peut donc déterminer le poids d'oxyde stanneux, d'oxyde stannique et d'étain contenus dans les produits de la réaction de dismutation et, par conséquent, par différence, le poids de l'oxyde intermédiaire. On fait alors le bilan en oxygène et en étain et l'on établit la valeur de y pour $x = 1$ dans l'oxyde Sn_xO_y. L'ensemble des résultats a donné les valeurs suivantes pour y : 1,18, 1,19, 1,21 et 1,23; soit en moyenne 1,20, ce qui correspondrait à l'oxyde stœchiométrique Sn_5O_6, qui serait le résultat de la réaction



$$6\,SnO_{(s)} \rightarrow Sn_5O_{6(s)} + Sn_{(l)}.$$

Il n'a pas été possible d'isoler cet oxyde mais sur des mélanges de Sn_5O_6 et SnO_2 on a pu déterminer les raies principales de son spectre de diffraction radiocristallographique. Les valeurs trouvées sont rassemblées ci-après.

d (Å).	$\frac{I}{I_1}$ (%).	d (Å).	$\frac{I}{I_1}$ (%).
3,28	100	1,825	13
2,81	45	1,776	11
2,77	25	1,74	17
2,71	30	1,67	9
2,42	14	1,65	10
2,235	11	1,52	10

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) C. Decroly et M. Ghodsi, A paraître dans les Mémoires scientifiques de la *Revue de Métallurgie.*

(2) *Cf.* J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, VII, Longmans and Green, New York, 1927, p. 386.

(3) V. H. Spandau et J. Kohlmeyer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 254, 1947, p. 65.

(4) V. H. Spandau et J. Kohlmeyer, *Z. Metallkunde*, 40, 1949, p. 374.

(5) D. N. Klushin, O. V. Nadinskaya et K. G. Bogatina, *Zh. prikl. khim.* (russe), 32, 1959, p. 273.

(6) J. C. Platteeuw et G. Meyer, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 1066.

(7) R. G. Burdon, *Mining Magazine*, 102, 1960, p. 314.

(Université Libre de Bruxelles,
Faculté des Sciences appliquées, Laboratoire de Métallurgie,
50, avenue F.-D.-Roosevelt, Bruxelles, 5, Belgique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence des impuretés sulfurées sur la réduction électrolytique de l'oxyde magnétique de fer.* Note (*) de MM. **Pierre Dugleux** et **Raymond Gotkovsky**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction électrolytique totale de l'oxyde magnétique de fer est obtenue avec de bons rendements faradiques sur cathode de platine à condition qu'il contienne certaines impuretés sulfurées (environ 0,25 %, sous forme S) et qu'il soit traité thermiquement sous vide entretenu à température convenable ou en présence d'une petite quantité de gaz réducteur. Ces conditions entraînent également une forte diminution de la résistivité électrique de Fe_3O_4.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'oxyde magnétique de fer préparé par oxydation partielle (NH_4NO_3) de l'hydroxyde ferreux précipité à partir de $FeSO_4$ et NH_4OH peut acquérir la propriété de devenir réductible sur cathode à la suite d'un traitement thermique effectué :

a. soit sous vide entretenu à une température supérieure à 570°C;

b. soit en présence d'une petite quantité d'un gaz réducteur à une température qui peut être choisie, sans considération d'aucune valeur critique, dans l'intervalle à l'intérieur duquel la réaction peut avoir lieu.

Les impuretés contenues dans l'oxyde initial ayant une importance déterminante sur son comportement ultérieur, nous avons fait varier les conditions de précipitation de Fe_3O_4 dans le but de comparer les réactivités sur cathode des magnétites obtenues (tableau I) et de déterminer les modalités d'action des traitements *a* et *b*.

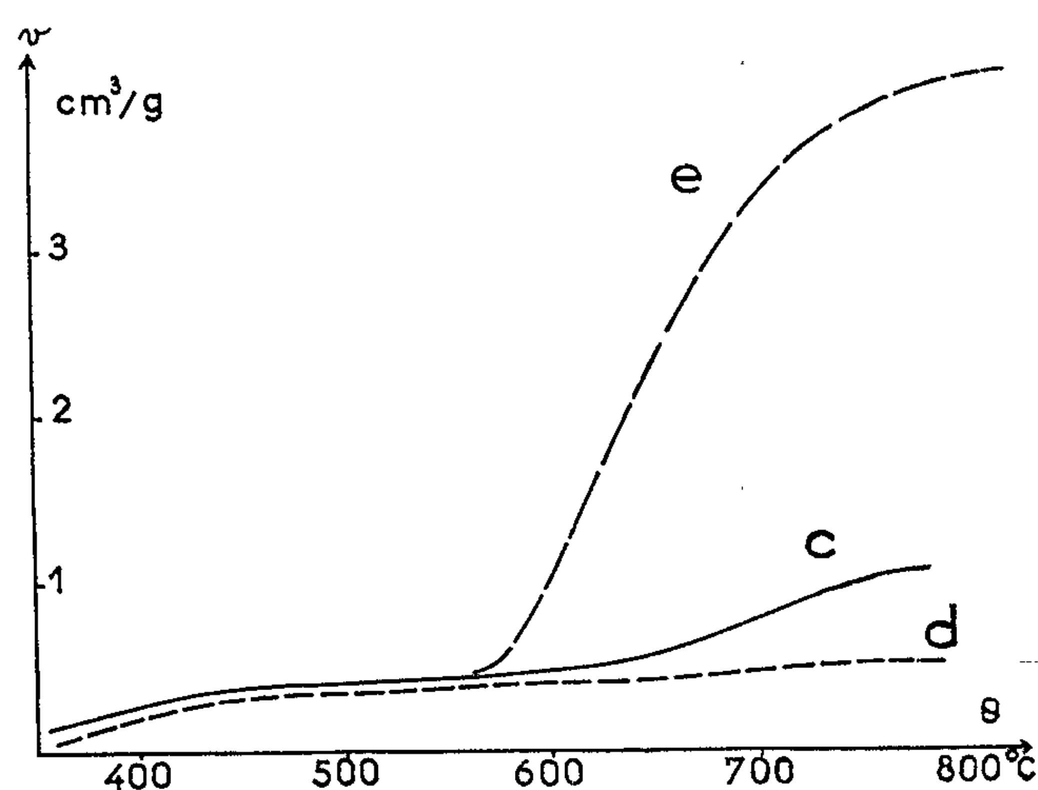
Tableau I.

Traitement.	Addition éventuelle de FeS.	Réduction électrolytique suivant l'origine de Fe_3O_4.			
		$FeSO_4$, NH_4OH, NH_4NO_3.	$FeSO_4$, NaOH, NH_4NO_3.	$FeCl_2$, NH_4OH, NH_4NO_3.	$FeCl_2$, NaOH, NH_4NO_3.
a. Thermique sous vide $0 < 570$°C...	Sans	o	o	+	o
	Avec	+++	o	o	o
» » $0 > 570$°C...	Sans	++	o	+	o
	Avec	+++	++	+++	+
b. Légèrement réducteur...........	Sans	+++	++	+	o
	Avec	+++	+++	+++	++

o Réduction électrolytique nulle ou très faible;
\+ » » partielle;
++ » » totale ou presque;
+++ » » rapide et totale.

Tous les échantillons donnent lieu, lorsqu'ils sont chauffés sous vide, à un faible dégagement gazeux provoqué par l'évolution des impuretés fixées au moment de la précipitation, son volume v (exprimé en centimètres cubes par gramme d'oxyde traité) et sa composition dépendent

des produits utilisés pour préparer Fe_3O_4. Lorsque ce sont $FeSO_4$ et NH_4OH, l'enregistrement (courbe *c*, *fig.*) de v en fonction de la température θ (linéairement croissante en fonction du temps) à laquelle est portée la magnétite, montre que deux réactions se succèdent. Elles sont caractérisées [1] par des dégagements principalement constitués de CO_2 et de SO_2 respectivement; la seconde ne peut avoir lieu qu'à des températures supérieures à 570°C comme le prouvent des recuits isothermes effectués au-dessous et au-dessus de cette température. Ce fait est peut-être dû à l'augmentation de réactivité des corps ferromagnétiques au voisinage du point de Curie [2], mais il ne faut pas oublier que cette température



coïncide également avec le début de stabilité de FeO susceptible d'intervenir dans le mécanisme réactionnel mis en jeu lors du traitement thermique.

Lorsque la précipitation de la magnétite est réalisée à partir de corps autres que $FeSO_4$ et NH_4OH (tableau I), l'allure de la courbe $v = f(\theta)$ est différente (courbe *d*, *fig.*) et *surtout* le faible dégagement gazeux ne renferme qu'un seul constituant : CO_2. Après retour à l'ambiante, l'oxyde magnétique placé sur cathode présente une réactivité nulle ou très petite (tableau I). L'analyse confirme que ces magnétites ne contiennent pas de soufre.

L'addition préalable (par simple mélange) d'une petite quantité de FeS (0,75 % par exemple) aux différents échantillons étudiés permet de confirmer le rôle bénéfique joué par les impuretés sulfurées. Pour les magnétites ($FeSO_4$, NH_4OH) (nous symboliserons ainsi le mode de précipitation), l'importance de la seconde réaction qui se manifeste au cours d'un chauffage sous vide au-dessus de 570°C, est considérablement accrue (courbe *e*, *fig.*). Pour les magnétites qui ne contiennent pas initialement

d'impuretés sulfurées, c'est-à-dire provenant de préparations autres que ($FeSO_4$, NH_4OH) l'addition de FeS permet également à Fe_3O_4 de devenir réductible sur cathode après un traitement thermique effectué à température suffisamment élevée (800 à 900°C); l'allure de la courbe *d* ne change pratiquement pas dans l'intervalle de températures correspondant à celui de la figure. La simultanéité des effets inhibiteurs ([3]) des ions chlore et sodium diminue l'efficacité du traitement (tableau I) lorsque l'oxyde est précipité à partir de $FeCl_2$ et NaOH.

Que la magnétite contienne initialement des impuretés sulfurées (origine $FeSO_4$, NH_4OH) ou que celles-ci soient artificiellement ajoutées (0,75 % FeS par exemple), Fe_3O_4 acquiert toujours une excellente réactivité sur cathode à la suite du traitement *b*. Ce dernier doit être effectué à une température telle que la réaction ait le temps de se dérouler pendant la durée de l'expérience. La valeur de 570°C n'est donc critique que vis-à-vis de la seconde réaction qui apparaît au cours du traitement *a* et non vis-à-vis de la réactivité cathodique ultérieure.

Une magnétite ne contenant pas d'impuretés sulfurées peut également devenir réductible sur cathode (sauf $FeCl_2$, NaOH) après le traitement *b*, mais les résultats obtenus sont médiocres. Nous attribuons cette légère réactivité à des traces de fer (mises en évidence par le diagramme X, elles n'apparaissent pas lorsque la magnétite est préparée à partir de $FeSO_4$, NH_4OH); le mécanisme de leur action est complexe, l'augmentation de la surtension d'hydrogène, plus élevée pour le fer que pour le platine, intervient probablement.

La nature de l'agent réducteur (H_2 ou CO), utilisé lors du traitement *b*, ne joue pas un rôle déterminant, un solide peut, dans certains cas, conduire à un résultat analogue; c'est une explication des résultats positifs observés à la suite du traitement *a*, lorsque $\theta < 570°C$, pour la magnétite ($FeSO_4$, NH_4OH) additionnée de FeS et pour la magnétite ($FeCl_2$, NH_4OH) contenant les impuretés carbonées réductrices (tableau I) responsables du dégagement de CO_2.

La comparaison de tous les résultats obtenus montre que le traitement *b* appliqué à une magnétite contenant environ 0,25 % d'impuretés sulfurées (concentration optimale, dosée sous forme S) initialement contenues ou artificiellement ajoutées est le plus efficace et le plus reproductible.

En présence de ces impuretés, les modalités d'action des traitements *a* et *b*, certainement voisines, font intervenir deux sortes de phénomènes. D'une part, les mesures comparatives que nous avons faites montrent que la résistivité électrique de ces magnétites à la température ambiante est 10 à 100 fois plus faible que celle d'échantillons traités de la même façon mais ne contenant pas d'impuretés sulfurées. D'autre part, les études électrochimiques mentionnées dans la bibliographie [([1]) en particulier] font apparaître le rôle important que peuvent jouer, à l'interface

réactionnel, certains produits sulfurés vis-à-vis des atomes d'hydrogène, probablement en inhibant leur réaction de recombinaison et en facilitant leur pénétration à l'intérieur du fer déjà formé.

Ces recherches, dont l'exposé détaillé fera l'objet d'un Mémoire, ne permettent pas encore de préciser à quel état le soufre est engagé dans les échantillons traités suivant *a* ou *b*. Une chose est cependant certaine, son efficacité ne peut se manifester que dans des conditions bien déterminées; en effet, parmi les corps utilisés au cours de nos expériences [$Fe_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$, S, FeS], seul FeS a donné de bons résultats.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) P. Dugleux et R. Gotkovsky, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5359.

(2) H. Forestier et R. Lille, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 848 et 1254; L. Seigneurin, *Thèse*, Strasbourg, 1960.

(3) P. Dugleux, M. Domine-Berges et A. Boullé, *XVIIe Congrès international de Chimie*, Munich, 1959; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1603.

(4) B. Le Boucher, *Thèse*, Paris, 1963.

(*Laboratoire de Chimie, École Nationale Supérieure des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Variété hexagonale, type* C 40, *du disiliciure de molybdène.* Note (*) de MM. **Jacques Aubry**, **Roger Duval** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

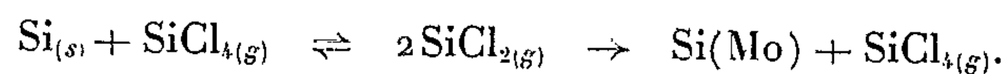
Une variété hexagonale, type C 40, du disiliciure de molybdène est obtenue aux températures inférieures à 800°C, par réaction entre les constituants en présence de tétrachlorure de silicium. Ses paramètres cristallins sont : $a = 4,60_5$, $c = 6,55_9$.

La transformation : C 40 → C 11 *b*, est rapide au-dessus de 800°C.

Les propriétés chimiques des deux modifications vis-à-vis des solutions sont identiques.

Il est admis généralement que le système molybdène-silicium présente trois composés intermédiaires : Mo_3Si, cubique, type A 15; Mo_5Si_3, quadratique, type T 1; $MoSi_2$, quadratique, type C 11*b* [1]. Une étude de la siliciuration en phase gazeuse du molybdène pulvérulent nous a permis d'observer, à basse température, la formation d'une phase non décrite.

La combinaison du molybdène et du silicium solides peut être réalisée beaucoup plus facilement par l'intermédiaire d'une réaction en phase gazeuse, en présence de tétrachlorure de silicium. Ce réactif détermine un transport chimique du silicium qui peut être représenté par le schéma suivant :



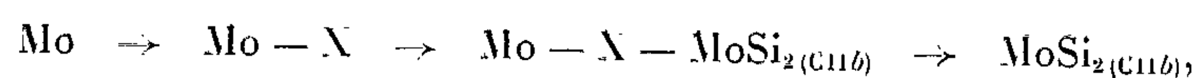
$$Si_{(s)} + SiCl_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,SiCl_{2(g)} \rightarrow Si(Mo) + SiCl_{4(g)}.$$

L'abaissement d'activité du silicium combiné au molybdène provoque un déplacement de l'équilibre de formation du dichlorure; le transfert s'établit ainsi entre les deux solides, mélangés ou juxtaposés dans une enceinte isotherme.

Cette méthode nous a permis de réaliser la siliciuration du molybdène pulvérulent à des températures peu élevées, comprises entre 550 et 1000°C. Nos expériences ont été effectuées dans des tubes de quartz, dégazés puis scellés après introduction du tétrachlorure de silicium, à 25°C et sous une pression de 80 mm de mercure.

Aux températures supérieures à 800°C, la siliciuration est très rapide et elle ne produit que les phases déjà connues.

Par contre, aux températures plus basses, on observe la formation d'un composé non décrit qui précède celle du disiliciure quadratique; dans ce domaine, l'évolution de la siliciuration en fonction du temps peut être schématisée comme suit :



$$Mo \rightarrow Mo - X \rightarrow Mo - X - MoSi_{2(C11b)} \rightarrow MoSi_{2(C11b)},$$

la phase intermédiaire étant symbolisée par X.

A 800°C, cette phase, produite en faible quantité, disparaît rapidement au profit du disiliciure connu.

Toutefois, le temps pendant lequel elle constitue le seul produit de siliciuration augmente nettement quand on abaisse la température de réaction; le taux de transformation du molybdène correspondant croît dans le même sens.

Entre 600 et 550°C, les réactions sont très lentes, mais des expériences poursuivies pendant plusieurs jours (de 7 à 14 suivant la température) permettent d'obtenir avec un rendement suffisant, un produit exempt de disiliciure quadratique.

Le comportement du composé cherché vis-à-vis des réactifs en solution, identique à celui du disiliciure quadratique, permet de l'isoler. Ces deux siliciures résistent à la fois aux acides minéraux et aux solutions alcalines; ils ne sont solubilisés que par les mélanges d'acide fluorhydrique et d'oxydants forts.

Dans les produits de réaction entre molybdène et silicium, en poudres mélangées, le silicium est éliminé quantitativement par un traitement à la soude diluée. Cette opération est évitée si les produits de départ ont été séparés.

Dans les deux cas, le molybdène résiduel est dissous en totalité après une attaque à chaud par l'eau régale.

L'analyse chimique montre que les teneurs en molybdène des produits isolés, restent comprises entre 63 et 63,2 %, ce qui conduit à adopter la formule $MoSi_2$.

La structure cristalline a été déduite de diagrammes de poudres, en montage Seeman-Bohlin. Elle correspond à un réseau hexagonal, type C 40 ($CrSi_2$), qui a pour paramètres : $a = 4,60_5$, $c = 6,55_9$.

Cette variété hexagonale du disiliciure de molybdène se transforme intégralement en la forme quadratique par chauffage en atmosphère inerte, au-dessus de 800°C.

Berezhnoi ([2]) avait retenu la possibilité de cette transformation : les deux sortes d'atomes du disiliciure de molybdène se prêtent, en effet, à l'arrangement correspondant au type de structure C 40, mais la forme quadratique doit être la plus stable. Ces prévisions se trouvent ainsi confirmées.

La variété décrite dans cette Note doit d'ailleurs correspondre au produit observé par Gunderson et Dreisbach ([3]), au cours d'essais de siliciuration du molybdène allié, à basse température.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale, XX*, 2e fascicule, Masson et Cie, Paris, 1963, p. 1524-1525.

([2]) A. S. Berezhnoi, *Silicon and its Binary Systems* cité dans ([3]).

([3]) J. M. Gunderson et W. G. Dreisbach, *Proposed mechanism of silicide coating formation on molybdenum alloys by reaction with silicon iodides* (6 th *Nation. Symp. Mater. Space Vehicle Use*, Seattle, Washington, 1963, III, 11 pages).

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, École Nationale Supérieure des Industries chimiques, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une interprétation de la nature de la phase tungstène* β. Note (*) de M. **Do Quang Kim**, Mlle **Nicole Wallet** et M. **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Le composé désigné sous le nom de tungstène $\beta(W_\beta)$ a fait l'objet de nombreuses études [(1) à (6)].

Ses propriétés, confirmées par nos propres expériences, s'interprètent facilement si l'on considère cette phase métallique comme une variété allotropique de basse température du tungstène, qui ne peut être obtenue que dans des conditions de préparation très particulières et en dehors de son domaine d'équilibre.

Sa structure est cubique complexe, du type A_{15}; la maille contient 8 nœuds : o, o, o; 1/2, 1/2, 1/2; o, 1/4, 1/2; o, 3/4, 1/2; 1/4, 1/2, o; 3/4, 1/2, o; 1/2, o, 1/4 et 1/2, o, 3/4.

D'autres composés métalliques cristallisent dans ce système : ce sont des alliages qui répondent tous à la composition A_3B. Ce type de structure ne s'obtient que si le rayon atomique de l'élément A est voisin de celui de B : condition nécessaire mais non suffisante [(7), (8)]. En particulier :

Ti_3Ir	$R_{Ti} = 1,46$ Å	$R_{Ir} = 1,35$ Å
Ti_3Pt	$R_{Ti} = 1,46$	$R_{Pt} = 1,38$
V_3Co	$R_V = 1,30$	$R_{Co} = 1,25$
Nb_3Ir	$R_{Nb} = 1,43$	$R_{Ir} = 1,35$
Ta_3Sb	$R_{Ta} = 1,43$	$R_{Sb} = 1,45$
Cr_3Ru	$R_{Cr} = 1,25$	$R_{Ru} = 1,33$
Mo_3Ga	$R_{Mo} = 1,36$	$R_{Ga} = 1,22$
Mo_3Ge	$R_{Mo} = 1,36$	$R_{Ge} = 1,22$

La méthode de préparation la plus commode de la phase tungstène β consiste dans la réduction généralement par l'hydrogène, à température moyenne de l'ordre de 450 à 650°, de l'oxyde WO_3 divisé. A cette température, la réduction de WO_3 à l'état W_β s'effectue uniquement par l'intermédiaire de l'oxyde $\beta(WO_{2,83-2,90})$, sans passage par les oxydes inférieurs $\gamma(W_4O_{11})$ et $\delta(WO_2)$ [(2) à (6)].

Cette phase Wβ contient une quantité appréciable d'oxygène et sa composition a été représentée par WO_ε, avec $\varepsilon < 0,1$ (ε, variable selon la température et les conditions de préparation) [(3) à (6)].

Ce composé est stabilisé par l'oxygène jusqu'à 650° environ; au-dessus, il se transforme irréversiblement en W_α, cubique centré, et en oxyde WO_2. D'autres éléments d'additions ont également été utilisés : le phosphore, l'ion potassium, le platine et le palladium [(3), (4), (5), (9)]. Le stabilisateur le plus efficace est le phosphore, puisque dans ce cas la réaction de transformation de W_β en W_α ne commence que vers 800°.

Tous ces éléments ont des rayons atomiques ou ioniques voisins de celui du tungstène et forment une solution solide de substitution désordonnée.

$R_W = 1{,}36$ Å ; $R_{K^+} = 1{,}33$ Å ; $R_{Pd} = 1{,}37$ Å ; $R_{Pt} = 1{,}38$ Å ; $R_{O^{--}} = 1{,}32$ Å [10].

Le rayon du phosphore élément, en solution solide dans une structure du type A_{15}, est voisin de celui du vanadium, soit 1,30 Å comme le montre l'existence du composé V_3P [8].

Il en résulte que la formule la plus représentative de la phase tungstène β, aussi bien au point de vue chimique que cristallographique, s'écrit $W_3\,[W_{1-x}M_x]$, M étant un élément stabilisateur dont le rayon est voisin de celui du tungstène.

Sauf dans le cas de l'oxygène, où x a été déterminé avec précision par thermogravimétrie, la quantité d'élément M ne peut être connue qu'approximativement. En effet, la teneur en élément M est faible, sa présence n'entraîne pratiquement aucune variation du paramètre cristallin de la phase tungstène β, et les produits de réaction d'un excès d'élément M avec le tungstène, très divisés, ne sont pas décelables sur les diagrammes de diffraction des rayons X.

Cependant, la présence d'éléments stabilisateurs n'est pas suffisante pour obtenir la phase tungstène β. En effet, les expériences de réduction, vers 450-650°, des oxydes $\gamma(W_4O_{11})$ et surtout $\delta(WO_2)$, stabilisés par les éléments déjà cités, conduisent à W_α, parfois en mélange avec un peu de W_β dans les essais les plus favorables. La réduction directe de l'oxyde β à l'état métallique paraît nécessaire pour la préparation de la phase tungstène β, ce qui peut s'expliquer par une répartition cristallographique favorable des ions tungstène dans l'oxyde β; ceux-ci possèdent déjà une configuration « hexagonale » qui se retrouve sensiblement dans le W_β métallique.

La phase tungstène β apparaît comme une variété allotropique du tungstène, stable à une température bien inférieure à sa température d'obtention. La préparation de ce composé métastable par réduction d'oxyde, dans l'intervalle de température 450-600°, est rendue possible grâce à deux conditions favorables :

— Passage direct de l'oxyde β à l'état métallique dans la réduction de WO_3 par l'hydrogène;

— Transformation en W_α stable infiniment lente par suite de la faible valeur du coefficient de diffusion des atomes du tungstène métal.

Cette hypothèse est confirmée par les échecs de préparation de la phase molybdène β, de structure analogue à celle du W_β [[11], [12]], par réduction par l'hydrogène de l'oxyde MoO_3, quel que soit l'élément stabilisateur ajouté. En effet, les conditions de préparation précédentes ne sont pas réalisées, bien que les températures de réduction soient sensiblement identiques.

— La réduction de l'oxyde MoO_3 en métal passe toujours par le stade MoO_2, peu favorable à la formation d'une structure A_{15}, les oxydes intermédiaires $\xi(Mo_9O_{26})$, $\beta(Mo_8O_{23})$, etc., difficiles à obtenir, sont peu stables et se transforment en MoO_2 pendant les réductions [(11), (13)].

— Le coefficient de diffusion du molybdène est plus important que celui du tungstène à une même température, par suite de la différence des énergies d'activation de diffusion, approximativement proportionnelles aux températures absolues de fusion (14).

(*) Séance du 27 septembre 1965.

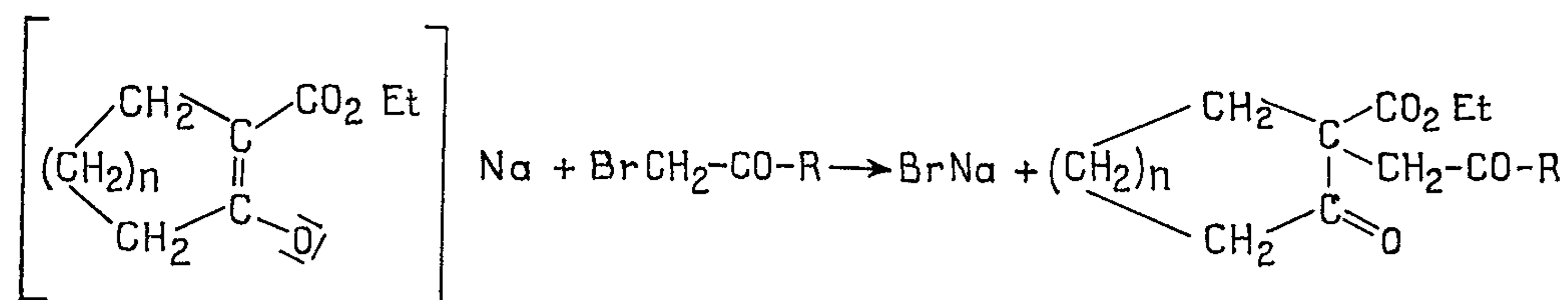
(1) G. HÄGG et N. SCHÖNBERG, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 351.
(2) M. G. CHARLTON, *Nature*, 169, 1952, p. 109; 174, 1954, p. 703.
(3) A. J. HEGEDUS, T. MILLNER, J. NEUGEBAUER et K. SASVARIS, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 281, 1955, p. 64.
(4) T. MILLNER, A. J. HEGEDUS, K. SASVARIS et J. NEUGEBAUER, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 289, 1957, p. 288.
(5) J. NEUGEBAUER, A. J. HEGEDUS et T. MILLNER, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 293, 1958, p. 241.
(6) L. CL. DUFOUR, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Dijon, 20 mars 1965.
(7) C. W. HAWORTH, *J. less. common. Metals Netherl.*, 125, 1960, p. 2-4.
(8) M. V. NEWITT, *Trans. Amer. Inst. Met. Eng.*, 212, 1958, p. 350.
(9) O. COLLENGERG et B. SANBERG, *Svensk. kem. Tidskr.*, 33, 1941, p. 192-201.
(10) R. C. EVANS, *Chimie et structure cristalline*, p. 145.
(11) A. J. HEGEDUS, K. SASVARIS et J. NEUGEBAUER, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 293, 1957, p. 56.
(12) A. HÉROL et A. HATTERER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 479; 239, 1954, p. 880.
(13) L. KIHLBORG, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 954.
(14) J. VAN LIEMPT, *Z. Physik*, 96, 1935, p. 534.

(*Laboratoire de Chimie du C. S. U., Amiens, 33, rue Saint-Leu, Amiens, Somme.*)

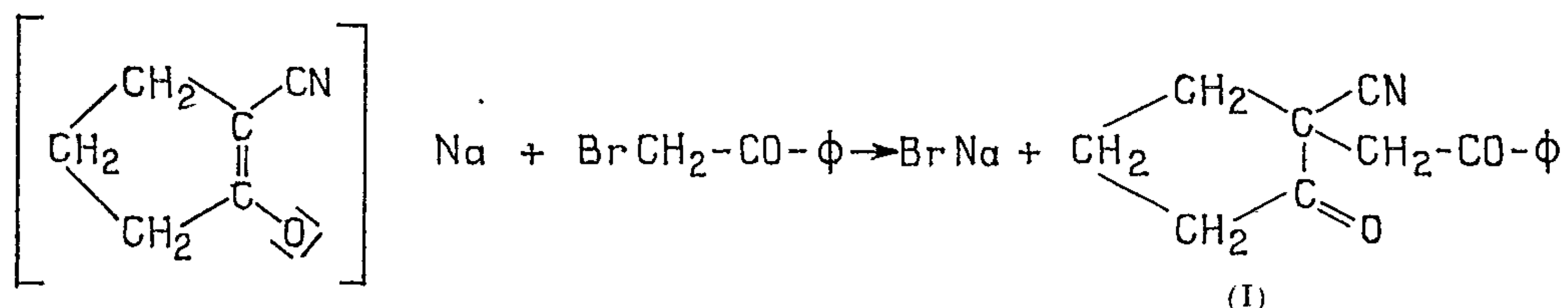
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyano-2 cyclopentanone. Nouvelle méthode de préparation de l'hydroxy-1 anthraquinone-9.10.* Note (*) de M. **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse acide ou basique de la phénacyl-2 cyano-2 cyclopentanone préparée par action du bromure de phénacyle sur le dérivé sodé de la cyano-2 cyclopentanone, conduit à l'acide α-phénacyl adipique. Cet acide, traité à 100° par H_2SO_4 pur, est transformé quantitativement en hydroxy-1 anthraquinone-9.10.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit la préparation d'esters β, γ-dicétoniques obtenus par action de cétones α-bromées sur les dérivés sodés des carbéthoxy-2 cyclanones (n = 1 et 2).



Dans les mêmes conditions, nous avons fait réagir le bromure de phénacyle $BrCH_2$-CO-Φ sur le dérivé sodé de la cyano-2 cyclopentanone :



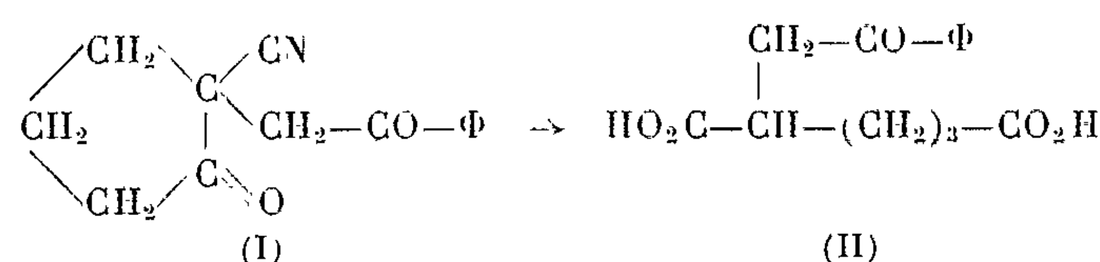
La condensation s'effectue pendant 4 h à l'ébullition du toluène utilisé comme solvant. Après filtration du bromure de sodium et élimination du toluène, nous obtenons un liquide qui, rectifié, donne avec un rendement de 65 %, la *phénacyl-2 cyano-2 cyclopentanone* (I), ($C_{14}H_{13}O_2N$), $É_{18}$ 238-240°.

Analyse : calculé %, C 74,01; H 5,75; N 6,17; trouvé %, C 74,07; H 5,90; N 6,15.

Ce liquide cristallise très lentement. Il nous a été impossible de le purifier par recristallisation et d'obtenir un point de fusion exact.

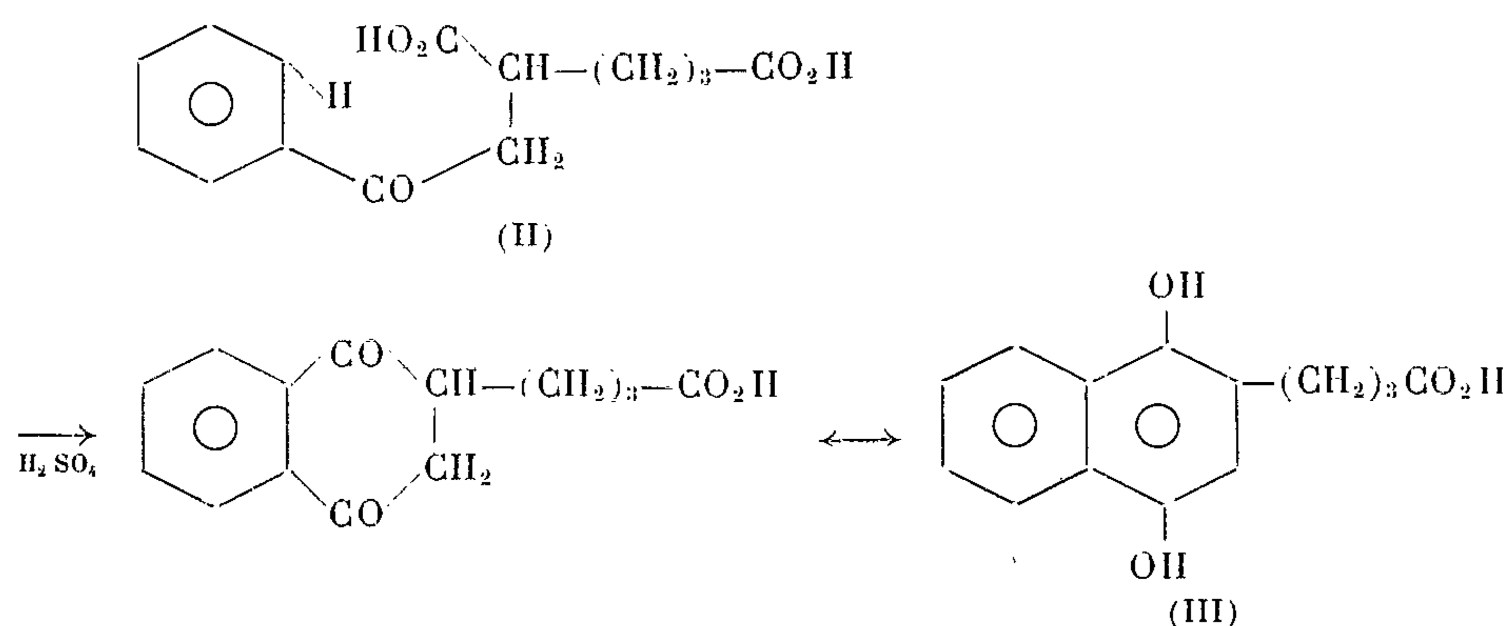
La phénacyl-2 cyano-2 cyclopentanone (I) traitée à l'ébullition, soit par la soude 2 N suivie d'acidification, soit par HCl 10 N, se transforme en *acide α-phénacyl adipique* (II), ($C_{14}H_{16}O_5$), F 173° (eau).

Analyse : calculé %, C 63,64; H 6,06; trouvé %, C 63,90; H 6,15.



Les constantes sont en bon accord avec celles du diacide déjà décrit par Horeau et J. Jacques ([2]), et que nous avons préparé par hydrolyse de la phénacyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone, elle-même obtenue par action du bromure de phénacyle sur le dérivé sodé de la carbéthoxy-2 cyclopentanone ([1]).

Nous pensions pouvoir cycliser ce diacide (II) en dérivé naphtalénique (III), grâce à l'action de H_2SO_4 pur, en suivant les techniques habituelles :



En réalité, la solution d'acide α-phénacyl adipique dans l'acide sulfurique prend une coloration rouge et brunit par chauffage à 100° pendant 5 mn; la réaction est très vive et l'on constate un abondant dégagement de gaz sulfureux.

La solution refroidie est alors versée dans l'eau glacée. Le précipité jaune qui se forme est filtré, séché et sublimé. F 195-196°.

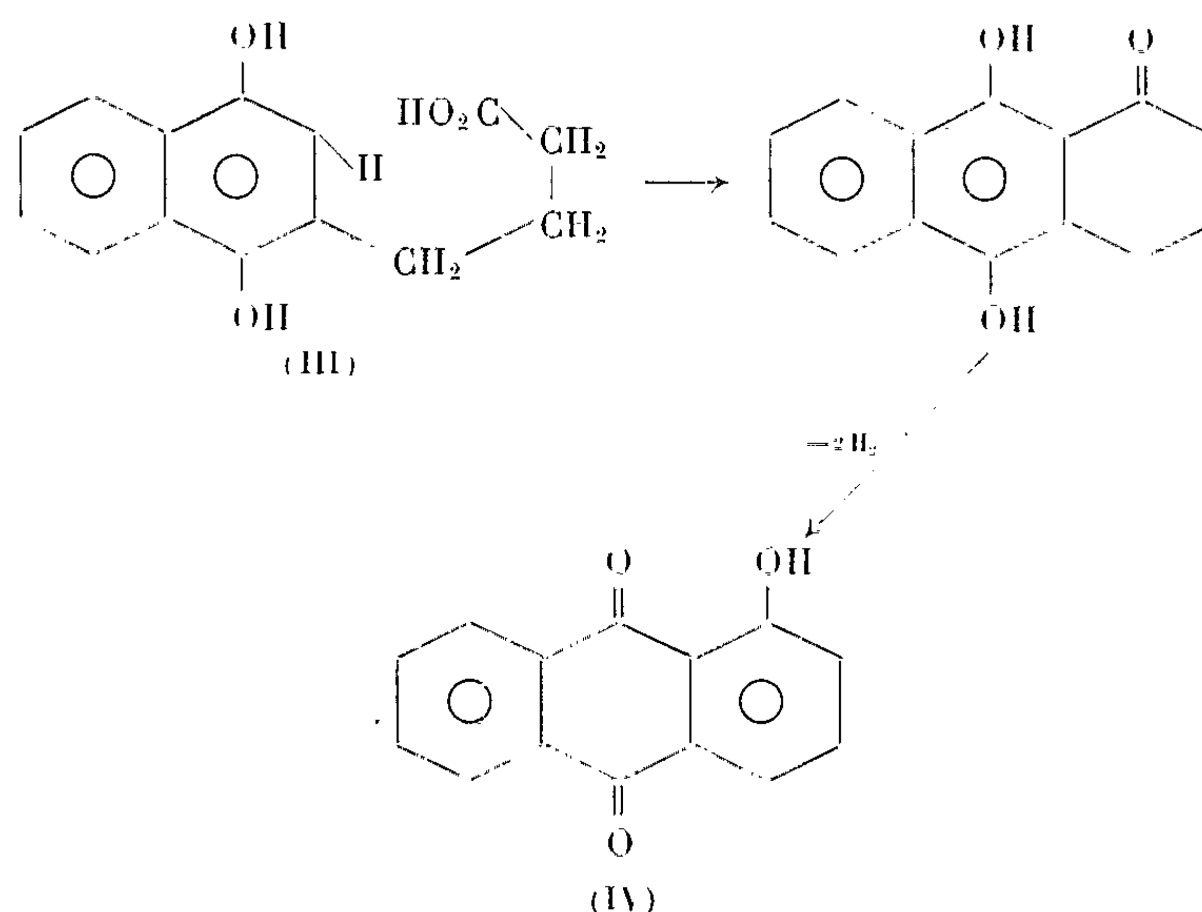
L'analyse de ce produit montre qu'il s'agit bien de l'*hydroxy*-1 *anthraquinone*-9.10 ($C_{14}H_8O_3$).

Analyse : calculé %, C 75,00; H 3,57; trouvé %, C 75,05; H 3,70.

D'ailleurs, le point de fusion, les spectres infrarouge, ultraviolet et visible sont en tous points comparables à ceux d'un échantillon fourni par G. Rio; le spectre infrarouge en particulier est identique à celui de l'hydroxyanthraquinone (IV) décrit par D. Hadzi et N. Sheppard ([3]) et Flett ([4]).

La formation intermédiaire de l'acide (dihydroxy-1.4 naphtyl-2)-γ-butyrique (III) n'est pas observée, et la réaction évolue très rapide-

ment suivant un schéma qui tient compte de l'action oxydante de H_2SO_4 pur et chaud :



Cette nouvelle méthode de préparation de l'hydroxy-1 anthraquinone-9.10 est très intéressante. Nous nous efforçons d'en étudier le mécanisme en isolant l'intermédiaire (III), puis de la généraliser pour parvenir à la synthèse de dérivés polycycliques à partir de la cyano-2 cyclopentanone.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

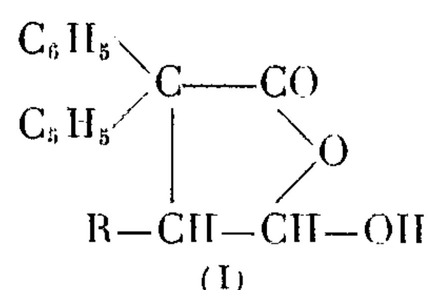
(1) O. Riobé, M. Lamant, L. Gouin et R. Gigault, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1710.
(2) Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 383.
(3) D. Hadzi et N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 911.
(4) Flett, *J. chem. Soc.*, 1948, p. 1411.

(*Université Catholique de l'Ouest,*
Laboratoire de Chimie organique II,
B. P. n° 858, *Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques α, α-diphényl β-alcoyl γ-hydroxybutyrolactones.* Note (*) de M. **Roger Robin**, transmise par M. Marcel Delépine.

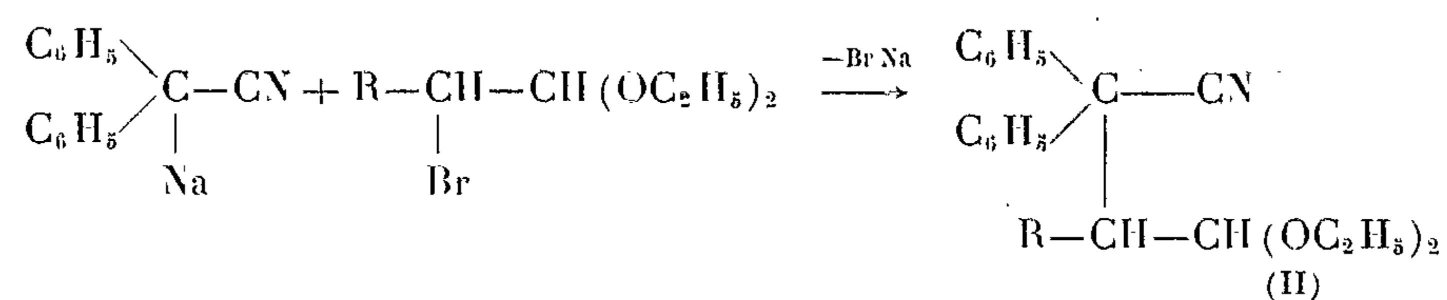
La condensation des acétals α-substitués (CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9) sur le diphénylacétonitrile conduit aux nitriles γ-acétals correspondants. Ceux-ci, par hydrolyse, donnent successivement les nitriles γ-aldéhydes et les acides γ-aldéhydes. Ces acides, comme leurs homologues monophénylés, se présentent sous forme hydroxylactonique.

Dans un travail sur les acides-aldéhydes α, α-disubstitués par au moins un radical phényle, F. Salmon-Legagneur et G. Poulain ont montré [(1), (2)] qu'il fallait attribuer à ces composés une structure hydroxylactonique. L'étude des acides aldéhydes α-phényl α, β-dialcoylsucciniques nous ayant amenés à une conclusion identique (3), nous avons alors étudié, sur ces γ-hydroxybutyrolactones trisubstitués l'influence d'une seconde substitution phénylée en α. La présente Note renferme donc les résultats enregistrés dans la synthèse et l'étude des acides γ-aldéhydes α, α-diphényl β-alcoylsucciniques de formule (I) :



dans laquelle $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9.

La condensation de l'acétal diéthylique α-bromé choisi sur le diphénylacétonitrile, préalablement sodé au sein du benzène par l'amidure de sodium, conduit au nitrile γ-acétal correspondant (II) selon



Des quatre composés obtenus (tableau I) avec un rendement de l'ordre de 75 à 80 %, seul le dérivé β, n-propylé se prend en masse par refroidissement et est recristallisé dans un mélange hydroalcoolique.

Tableau I.

R.	Formules.	F(°C).	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
CH_3	$C_{21}H_{23}NO_2$	–	168/0,6	1,5400
C_2H_5	$C_{22}H_{27}NO_2$	–	174/0,8	1,5368
n-C_3H_7	$C_{23}H_{29}NO_2$	69	–	–
n-C_4H_9	$C_{24}H_{31}NO_2$	–	182/0,6	1,5298

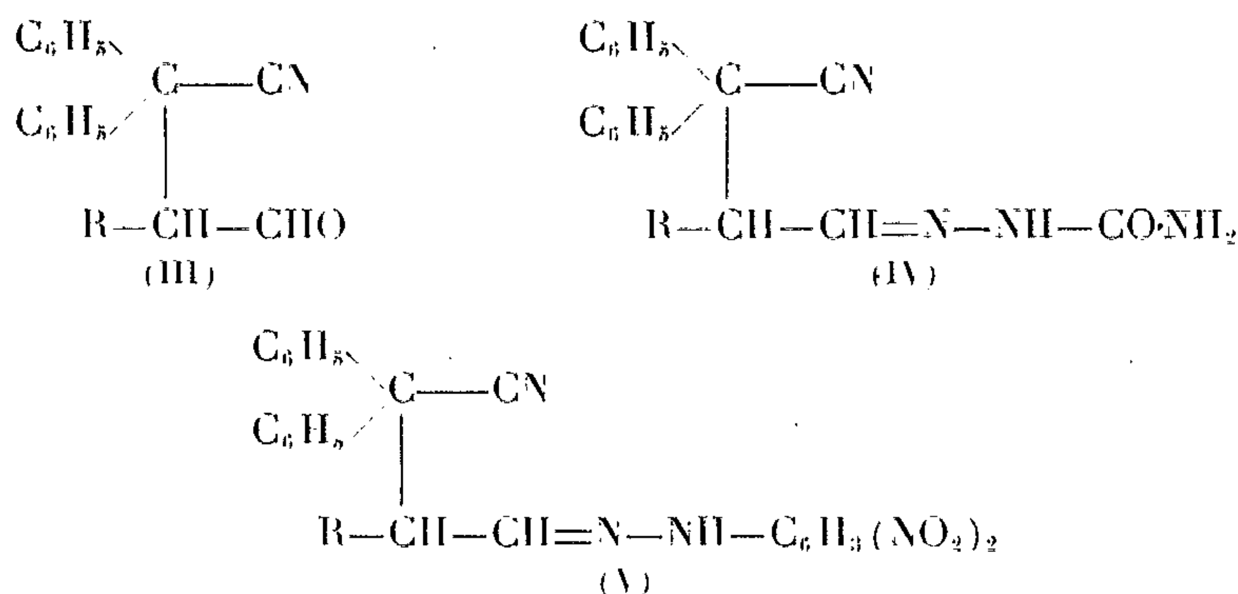
L'hydrolyse acide (H_2SO_4 dilué) des nitriles γ-acétals (II) réalisée à reflux au sein de l'alcool éthylique à 95 % conduit aux nitriles γ-aldéhydes correspondants (III) avec un rendement quantitatif en produit brut. Le terme β-éthylé se prend en masse lors de la reprise par l'eau glacée du mélange réactionnel. Il est recristallisé dans un mélange éther-éther de pétrole. Le dérivé β, *n*-propylé cristallise après distillation. Il est recristallisé dans un mélange hydroalcoolique.

Les constantes de ces nitriles γ-aldéhydes sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

R.	Formules.	F (°C).	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.
CH_3	$C_{17}H_{15}NO$	–	$158/_{0,6}$	1,5760
C_2H_5	$C_{18}H_{17}NO$	75	–	–
n-C_3H_7	$C_{19}H_{19}NO$	73	–	–
n-C_4H_9	$C_{20}H_{21}NO$	–	$182/_{0,6}$	1,5565

Le groupement fonctionnel aldéhyde a pu être caractérisé dans ces composés par l'obtention des semicarbazones (IV) et des dinitro-2.4 phénylhydrazones (V)



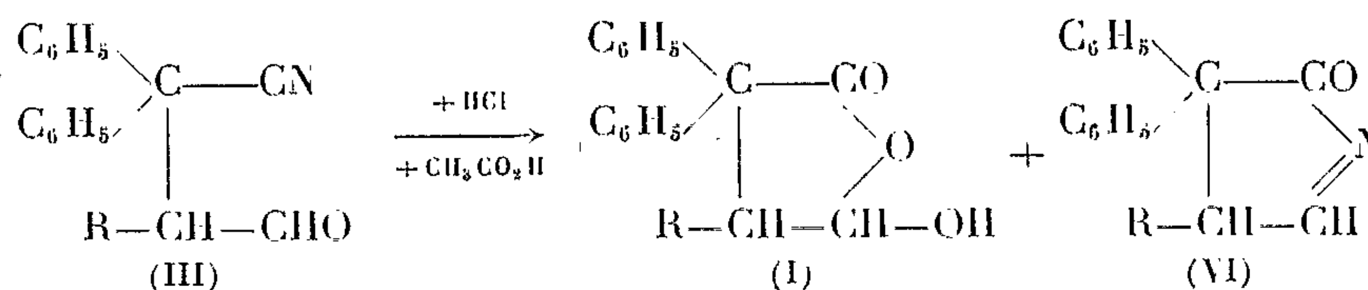
Les constantes de ces dérivés cristallisés caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III.

	Semicarbazones.		Dinitro-2.4 phénylhydrazones.	
R.	Formules.	F (°C).	Formules.	F (°C).
CH_3	$C_{18}H_{18}N_4O$	228	$C_{23}H_{19}N_5O_4$	154
C_2H_5	$C_{19}H_{20}N_4O$	173	$C_{24}H_{21}N_5O_4$	185
n-C_3H_7	$C_{20}H_{22}N_4O$	219	$C_{25}H_{23}N_5O_4$	197
n-C_4H_9	$C_{21}H_{24}N_4O$	216	$C_{26}H_{25}N_5O_4$	174

Maintenus à reflux de 15 à 20 h au sein d'un mélange CH_3CO_2H-HCl concentré, les nitriles γ-aldéhydes (III) conduisent comme leurs homologues trisubstitués monophénylés, aux acides γ-aldéhydes et à un composé isomère du nitrile γ-aldéhyde (III) correspondant : l'α-pyrrolinone (VI). Le rende-

ment en γ-hydroxybutyrolactone trisubstitué (I) diminue au bénéfice du composé cyclique (VI) en passant du dérivé β-méthylé au dérivé β, *n*-butylé.



Le tableau IV contient les constantes physiques de ces deux types de composés.

TABLEAU IV.

	γ-hydroxybutyrolactones.		α-pyrrolinones.	
R.	Formules.	F (°C).	Formules.	F (°C).
CH_3	$C_{17}H_{16}O_3$	165	$C_{17}H_{15}NO$	179
C_2H_5	$C_{18}H_{18}O_3$	172	$C_{18}H_{17}NO$	248
n-C_3H_7	$C_{19}H_{20}O_3$	148	$C_{19}H_{19}NO$	156
n-C_4H_9	—	—	$C_{20}H_{21}NO$	166

L'hydrolyse du nitrile γ-aldéhyde α, α-diphényl β, *n*-butyl-succinique conduit essentiellement au dérivé cyclique azoté; le dérivé acide obtenu avec un rendement de 12 % n'a pu être cristallisé de façon convenable.

L'étude spectrale infrarouge, ainsi que l'absence de dérivés cristallisés caractéristiques des groupements fonctionnels, montrent que ces acides aldéhydes se présentent également sous forme hydroxylactonique (I).

La valeur des constantes d'ionisation de ces γ-hydroxylbutyrolactones, calculée à 20°C en solution hydroalcoolique à 30 %, confirme la structure cyclique de ces composés. Les résultats trouvés (tableau V) sont comparables à ceux obtenus avec les γ-hydroxylbutyrolactones trisubstitués précédemment préparés [4]; la présence d'un second radical phényl en α semble toutefois augmenter la stabilité de la forme hydroxylactonique.

TABLEAU V.

R.	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.
pK	7,99	8,38	8,42
10^8K	1,022	0,417	0,371

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 743.

(2) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 748.

(3) R. ROBIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2287.

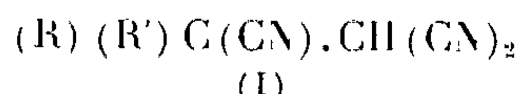
(4) R. ROBIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2296.

(Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des dicyano-2.3 propane nitriles et propanoates d'éthyle substitués en position* 3. Note (*) de M. **Jean-Pierre Almange**, transmise par M. Marcel Delépine.

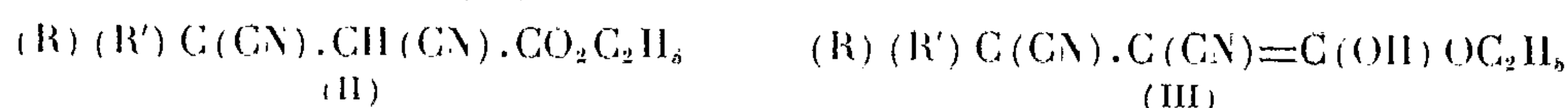
L'absorption ultraviolette anormale de ces composés en solution dans les solvants polaires n'implique pas l'existence de formes tautomères que la spectroscopie infrarouge ne met pas en évidence. L'ionisation facile de ces composés permet d'expliquer les anomalies observées.

L'absorption ultraviolette des trinitriles de formule générale (I)


$(R)\,(R')\,C(CN).CH(CN)_2$ (I)

avec $R = C_6H_5$, $R' = H$ ou C_6H_5 a fait l'objet d'une Note précédente [1]. Examinés en solution dans divers solvants, ces composés présentent, entre 220 et 270 mμ, un comportement anormal. Le coefficient d'absorption moléculaire ε croît avec la polarité du solvant et, pour un solvant polaire donné, avec la dilution.

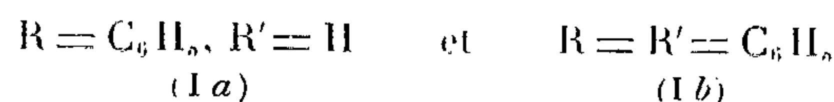
Le même phénomène a été observé récemment pour quelques dicyano-2.3 propanoates d'éthyle (II)


$(R)\,(R')\,C(CN).CH(CN).CO_2C_2H_5$ (II) $(R)\,(R')\,C(CN).C(CN){=}C(OH)\,OC_2H_5$ (III)

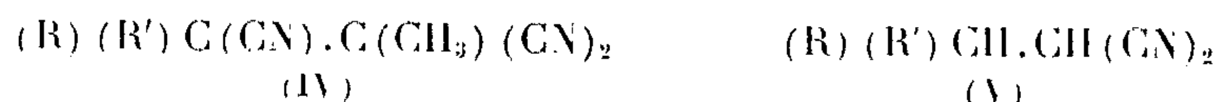
substitués par des radicaux aliphatiques. L'existence d'un équilibre entre l'ester dinitrile (II) et son tautomère (III) plus ou moins associé a été proposée pour expliquer l'absorption ultraviolette anormale de ces composés [2].

Dans le but d'apporter un certain nombre de précisions à ce sujet, nous avons été conduit à aborder l'examen des spectres infrarouges de quelques composés (I) et (II) et à étudier l'influence de l'acide chlorhydrique et de la triéthylamine sur leur absorption ultraviolette.

1° L'étude infrarouge des trinitriles (I) concerne les composés pour lesquels


$R = C_6H_5$, $R' = H$ (I *a*) et $R = R' = C_6H_5$ (I *b*)

a. Examinés en suspension dans l'hexachlorobutadiène (HCB), ces trinitriles ne présentent pas d'absorptions caractéristiques du groupement $=C=NH$. Par contre, on note une bande ν_{C-H} intense déplacée par deutériation (dissolution dans le mélange THF-eau lourde). Les trinitriles (IV) ne présentent pas cette bande.


$(R)\,(R')\,C(CN).C(CH_3)\,(CN)_2$ (IV) $(R)\,(R')\,CH.CH(CN)_2$ (V)

	ν_{C-H} (cm⁻¹).	ν_{C-D} (cm⁻¹).	$\nu_{C\equiv N}$ (cm⁻¹).
(I *a*)............	2 902	2 172	2 261 et 2 254
(I *b*)............	2 905	2 163	2 251

b. En solution saturée dans CCl_4 et dans CH_3CN (épaisseur des cellules, 2 cm et 0,05 mm respectivement), les spectres ne montrent pas d'absorption caractéristique d'un groupement N—H. Les solutions saturées de (I *a*) et de (I *b*) dans le dioxanne et dans le diméthylformamide (épaisseur des cellules, 0,025 mm dans les deux cas) ne présentent pas entre 2 300 et 1900 cm^{-1} de bande attribuable au groupement =C=NH, mais seulement l'absorption des groupements nitriles.

Dioxanne : $\nu_{C\equiv N}$ (cm^{-1})........ (I *a*) 2 247
DMF : : $\nu_{C\equiv N}$ (cm^{-1})........ (I *a*) 2 247 (I *b*) 2 252

En conclusion, l'examen des spectres infrarouges ne met pas en évidence l'existence d'un tautomère iminé de (I *a*) ou (I *b*).

2° L'influence de HCl et de $(C_2H_5)_3N$ est étudiée de la manière suivante. A 10 cm^3 d'une solution de trinitrile (I) dans l'éthanol absolu, on ajoute 10 cm^3 d'eau ou 10 cm^3 d'une solution aqueuse de $(C_2H_5)_3N$ (3.10^{-3} mole.l^{-1}) ou enfin 10 cm^3 de HCl 1,5 N.

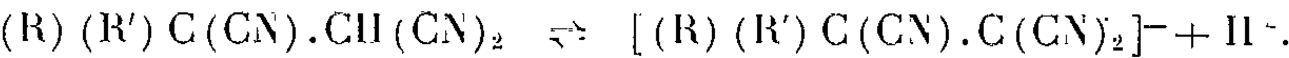
L'addition de HCl diminue légèrement ε alors que $(C_2H_5)_3N$ l'exalte considérablement.

Exemple : trinitrile (I *b*) (concentration, $5{,}322.10^{-5}$ mole.l^{-1}).

		λ (mμ).		
Produit ajouté.	268,5.	262.	258,5.	252.
Eau : : ε.....	363	514	571	470
HCl 1,5 N : ε.....	358	514	564	450
Eau + $(C_2H_5)_3N$: ε.....	2 160	2 820	> 3 500	

L'addition de HCl ou de $(C_2H_5)_3N$ ne modifie pas l'absorption des trinitriles méthylés (IV) et des malonitriles (V).

3° Il ne semble pas que l'existence d'un tautomère iminé de (I) soit responsable de l'absorption anormale des trinitriles, mais cette absorption peut être imputée à l'ionisation du trinitrile suivant le schéma :



$$(R)(R')C(CN).CH(CN)_2 \rightleftharpoons [(R)(R')C(CN).C(CN)_2]^- + H^+.$$

Du fait de la délocalisation électronique, l'ion mésomère formé présente un coefficient d'extinction moléculaire beaucoup plus grand que la molécule non ionisée.

Les observations précédemment faites ([1]) peuvent être ainsi expliquées. Dans un solvant comme l'éthanol, la dilution augmente la proportion de forme ionisée et donc ε. L'addition d'hexane diminue la polarité du solvant, fait régresser l'ionisation et abaisse ε. L'addition de HCl diminue légèrement ε, car le trinitrile est un acide faible, mais, au contraire, une base comme la triéthylamine déplace considérablement l'équilibre vers la droite et exalte l'absorption.

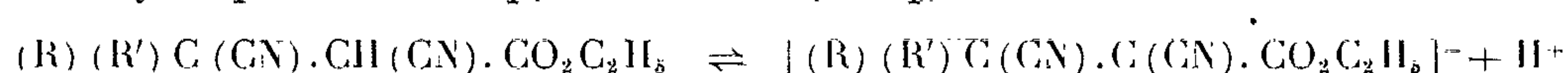
Il convient de remarquer que nous avons mis en évidence antérieurement l'acidité de ces trinitriles dont les constantes d'ionisation peuvent être déterminées par potentiométrie.

(I *a*) pK = 7,19; (I *b*) pK = 5,75 (éthanol à 40 %) ([3]).

De plus, l'addition de $(C_2H_5)_3N$ à une solution dioxannique de (I) entraîne l'apparition pour (I *a*) et (I *b*) de deux bandes intenses à 2165 et 2102 cm^{-1}, attribuables à l'anion mésomère.

Dans les mêmes conditions, ces bandes n'apparaissent pas avec les malonitriles (V) moins acides. Elles sont cependant observées lorsque le composé (V) est examiné en solution dans l'éthanol en présence d'éthylate de sodium ($R = R' = C_6H_5$; 2166 et 2 215 cm^{-1}).

4° L'ester dinitrile (II) pour lequel $R = R' = C_6H_5$ présente des caractéristiques ultraviolettes analogues à celles des trinitriles étudiés. Dans l'éthanol, ε augmente avec la dilution ou lorsqu'on ajoute $(C_2H_5)_3N$; à une concentration donnée, ε diminue après addition d'hexane ou d'acide chlorhydrique. Comme précédemment, l'équilibre d'ionisation



$$(R)(R')C(CN).CH(CN).CO_2C_2H_5 \rightleftharpoons [(R)(R')C(CN).\dot{C}(CN).CO_2C_2H_5]^- + H^+$$

permet d'expliquer les anomalies ultraviolettes.

L'existence de l'ion mésomère est mise en évidence par potentiométrie ([1]) (pK = 7,88 dans l'éthanol à 40 %) et par spectroscopie infrarouge. En effet, l'addition de $(C_2H_5)_3N$ à une solution dioxannique de (II) fait apparaître deux nouvelles bandes à 2153 et 1585 (large) cm^{-1} attribuables aux groupements C≡N et C=O de l'ion. Lorsque le composé (II) est examiné en solution dans C_2H_5OH en présence de C_2H_5ONa, milieu plus basique, les absorptions précédentes subsistent mais la bande carbonyle de la molécule non ionisée disparaît.

Les spectres infrarouges ne permettent pas de montrer l'existence d'une forme tautomère. A l'état solide et en solution dans CCl_4 ou dans CH_3CN il n'apparaît pas d'absorption attribuable aux groupements O—H et N—H. On observe, par contre, les bandes caractéristiques suivantes :

$\nu_{C\equiv N}$ (cm^{-1})...	2 249 (HCB)	2 246 (DMF, 0,025 mm)	2 243 (CCl_4, 2 cm)
$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})...	1 736 (HCB)	1 752 (CCl_4, 2 cm)	1 752 (dioxanne, 0,025 mm)

Conclusion. — L'étude précédente permet de préciser la structure des trinitriles et des esters nitriles (I) et (II) en solution. L'absorption ultraviolette anormale est due à l'ionisation de ces composés et non à un phénomène de tautomérie.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

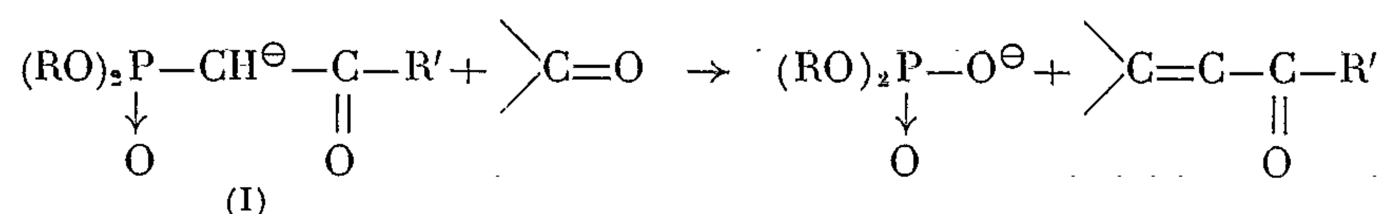
([1]) J. P. Almange et R. Carrié, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3612.
([2]) T. R. Kasturi, B. N. Mylari, A. Balasubramanian et C. N. R. Rao, *Canad. J. Chem.* 40, 1962, p. 2272.
([3]) J. P. Almange et R. Carrié, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1781.
([4]) R. Carrié, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'éthoxy-diènes à partir de phosphonates à fonction éther vinylique en* γ. Note (*) de MM. **Georges Sturtz** et **Gilbert Lavielle**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action sur les composés carbonylés de carbanions issus de phosphonates à fonction éther d'énol en γ, conduit à des éthoxy-diènes difficilement accessibles par d'autres voies.

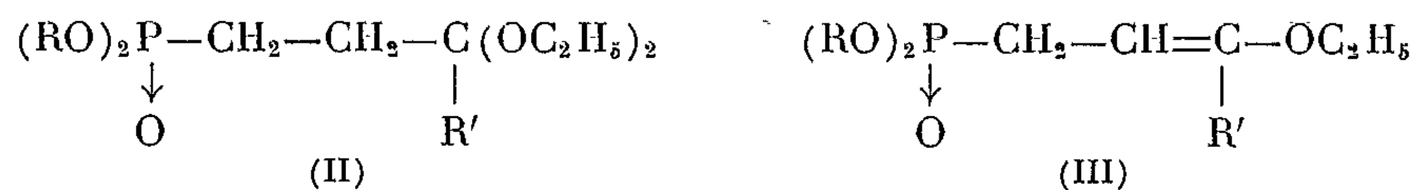
Les carbanions β-cétophosphonates (I) se condensent sur les cétones et donnent des cétones éthyléniques ([1]).



L'extension de cette réaction aux phosphonates γ carbonylés permettait d'envisager un allongement de chaîne de trois carbones et formation de composés carbonylés insaturés.

Les synthèses récentes d'acides, d'esters et de nitriles $\beta\gamma$ insaturés à partir de phosphoranes γ fonctionnels offrent une possibilité analogue d'allongement [(2), (3)].

Nous nous sommes adressés aux éthers vinyliques (III) obtenus par pyrolyse des acétals de phosphonates γ carbonylés (II).



Les alcoxyméthylphosphonates ne semblent pas donner de carbanions en présence d'agents fortement basiques. Seuls les thioalcoxyméthylphosphonates, l'atome de soufre stabilisant le carbanion, donnent des condensations positives ([4]).

La double liaison de (III), vinylogue de ces alcoxyméthylphosphonates, labilise le proton du méthylène et (III) engendre un carbanion réactif vis-à-vis des composés carbonylés.

L'acétal (II) ($R = C_2H_5$, nC_4H_9; $R' = H$) est obtenu par action directe du phosphite dialcoylique sodé sur l'acétal du β-chloropropionaldéhyde ([5]).

L'acétal (II) ($R = C_2H_5$; $R' = CH_3$) a été préparé par acétalisation du phosphonate γ carbonylé connu ([6]).

Le mélange éther d'énol, composé carbonylé et agent basique (hydrure de sodium) a été chauffé en milieu H. M. P. T. (hexaméthylphosphotriamide). Des essais dans divers solvants polaires et apolaire, ont été

TABLEAU A.

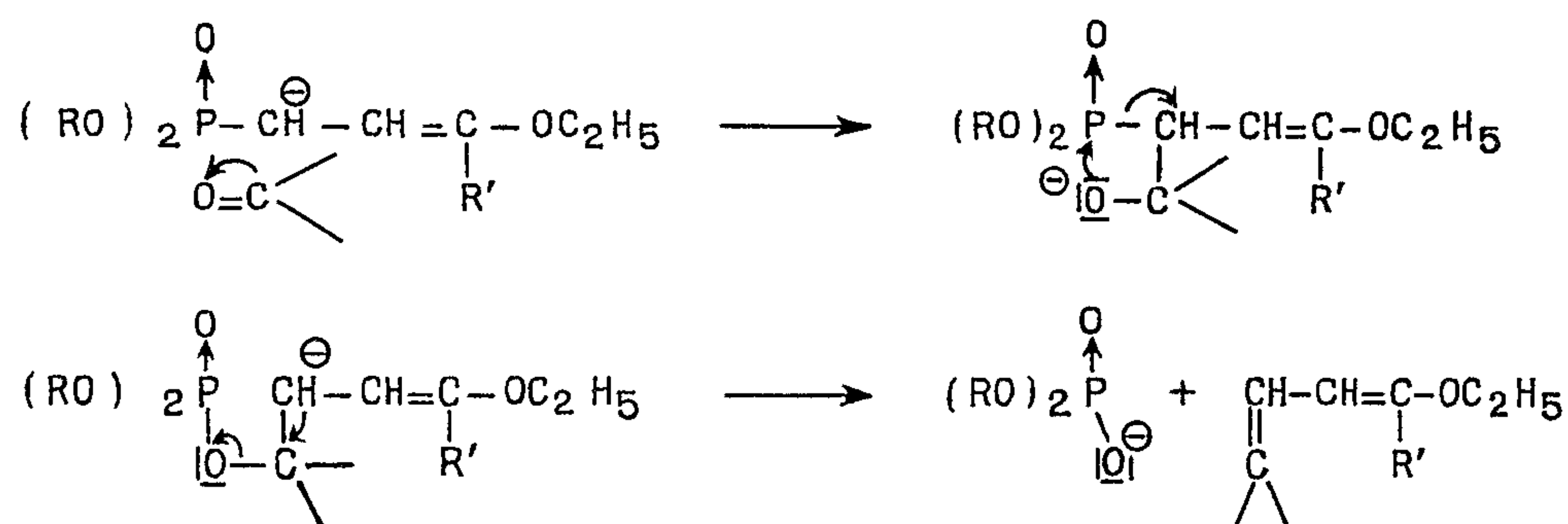
Éthoxy-diène.	Formule.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.
$(C_6H_5)_2C{=}CH-CH{=}CHOC_2H_5$	$C_{18}H_{18}O$	63	$143\text{-}145/_{0,1}$	$1,6358/_{22}$	1,066	86,36	86,26	7,25	7,36
$C_6H_5-CH{=}CH-CH{=}CHOC_2H_5$	$C_{12}H_{14}O$	48	$97,5/_{0,5}$	$1,6071/_{21}$	0,992	82,71	82,64	8,09	8,34
$p\,CH_3O-C_6H_4-CH{=}CH-CH{=}CHOC_2H_5$	$C_{13}H_{16}O_2$	47	$130\text{-}132/_{0,3}$	$1,6055/_{19,5}$	1,039	76,44	76,25	7,90	8,13
$p\,(CH_3)_2N-C_6H_4-CH{=}CH-CH{=}CHOC_2H_5$	$C_{14}H_{19}NO$	48	$146\text{-}148/_{0,4}$	–	–	77,38	77,75	8,81	9,49
$(CH_3)_2CH-CH{=}CH-CH{=}CHOC_2H_5$	$C_9H_{16}O$	57	$72\text{-}73/_{18}$	$1,4668/_{22,5}$	0,820	77,09	77,53	11,50	11,26
$C_2H_5-C(CH_3){=}CH-CH{=}CHOC_2H_5$	$C_9H_{16}O$	33	$82/_{20}$	$1,4802/_{23}$	0,846	77,09	77,85	11,50	10,98
⬡$C{=}CH-CH{=}CHOC_2H_5$	$C_{11}H_{18}O$	37	$70,5/_{0,5}$	$1,5137/_{22,5}$	0,923	79,46	78,82	10,91	11,11

TABLEAU B.

Éthoxy-diène.	Formule.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	C %. Calc.	C %. Tr.	H %. Calc.	H %. Tr.
$(C_6H_5)_2C{=}CH-CH{=}C(CH_3)-OC_2H_5$	$C_{19}H_{20}O$	47	$147\text{-}148/_{0,2}$	$1,6220/_{21}$	1,044	86,32	85,86	7,63	7,71
$p\,CH_3O-C_6H_4-CH{=}CH-CH{=}C(CH_3)-OC_2H_5$	$C_{14}H_{18}O_2$	40	F 80-81	–	–	77,03	76,25	8,31	8,34
⬡$C{=}CH-CH{=}C(CH_3)-OC_2H_5$	$C_{12}H_{20}O$	40	$71/_{0,15}$	$1,5133/_{21}$	0,928	79,94	79,85	11,18	10,91

effectués. (diméthoxy-1.2 éthane, diméthylformamide, H. M. P. T.; toluène). Le H. M. P. T. semble le plus approprié. La réaction est suivie par le dégagement rapide d'hydrogène formé.

Le carbanion de (III) réagit alors sur les groupes carbonyles engendrant un anion phosphate et l'éthoxy-diène attendu.



Les éthoxy-diènes obtenus sont décrits dans les tableaux A et B.

Les études physicochimiques en cours (infrarouge, ultraviolet, R. M. N. du proton et du phosphore ^{31}P) apporteront des précisions sur la stéréochimie de la réaction (⁷).

L'action nucléophile sur les époxydes sera envisagée simultanément.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(¹) H. Normant et G. Sturtz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1800.

(²) H. S. Corey, J. R. D. Mc Cormick et W. E. Swensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1884.

(³) R. Oda, T. Kawabata et S. Tanimoto, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1653.

(⁴) M. Green, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1324.

(⁵) H. Normant et G. Sturtz, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2366.

(⁶) G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2340.

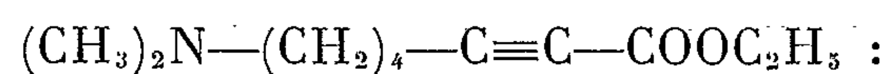
(⁷) D. H. Wadsworth, O. E. Schupp, E. J. Seus et J. A. Ford Jr, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 680.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ERRATUMS

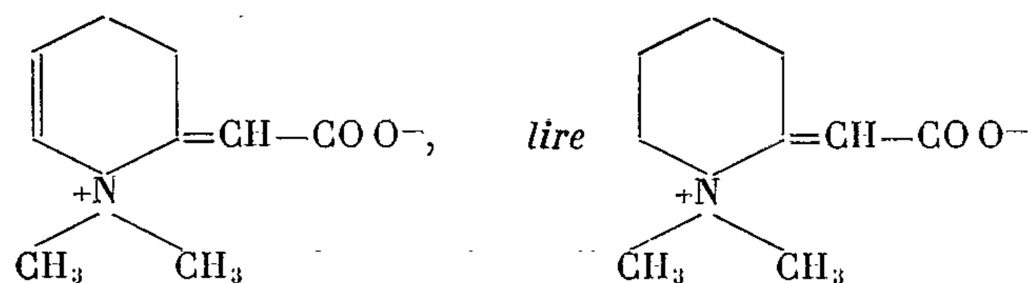
(*Comptes rendus* du 12 juillet 1965.)

Note présentée le 28 juin 1965, de M. *Martin Olomucki* et Mme *Dina Ziv*, Recherches sur les aminoacides et leurs dérivés. Synthèse et propriétés du diméthylamino-7 heptyne-2 oate d'éthyle,



$$(CH_3)_2N—(CH_2)_4—C{\equiv}C—COOC_2H_5 :$$

Page 477, 22e ligne, *au lieu de*



GÉOLOGIE. — *Sur la présence et la signification probable de minéraux du Massif Central dans les bauxites de l'Isthme Durancien.* Note (*) de M. **Paul Demangeon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la controverse qui oppose encore en France les partisans de l'origine éluviale des bauxites [(1), (3)] et ceux de la théorie allochtone [(4), (5)], les arguments essentiels ont, le plus souvent, leur source dans une interprétation variable des données stratigraphiques et paléogéographiques. En réalité, l'étude de la matière elle-même de la bauxite semble offrir aussi un vaste champ de recherches. Dans le domaine minéralogique, il est permis de supposer notamment, que le matériau argileux initial, quelle qu'en soit l'origine, était associé à des éléments détritiques susceptibles de fournir aujourd'hui des critères relatifs à la situation géographique des roches mères dont ils sont issus. Il semble cependant que, jusqu'à présent, on ne doive pas à cette analyse minéralogique [(2), (6)] d'éléments d'information significatifs.

La présente Note apporte des précisions sur l'existence de ces marqueurs paléogéographiques dans quelques gisements de l'Isthme Durancien. La désagrégation d'un certain nombre de prélèvements par des procédés chimiques et mécaniques a permis d'isoler un groupe de minéraux lourds de notable importance (environ 0,02 à 0,03 g pour une masse d'une centaine de grammes). Le tableau ci-joint donne la composition qualitative de ces concentrés et une évaluation sommaire de l'importance relative des principales espèces minérales en présence.

Soulignons qu'au moins pour les bauxites languedociennes la taille de ces minéraux est relativement grande, la longueur dépassant couramment 500 μ, atteignant même 1000 μ (longueur de fréquence maximale pour la tourmaline : environ 300 μ à Pierrerue, 220 μ à Villeveyrac, 150 μ dans les Alpilles). De sorte que ce concentré n'apparaît pas comme essentiellement différent de celui que pourrait fournir un dépôt sableux. La composition qualitative qui s'exprime dans le tableau ci-après permet de reconnaître notamment des disthènes (fréquemment bleutés) et des staurotides (à canalicules), minéraux qui figurent comme éléments communs dans les alluvions descendues du Massif Central depuis l'époque où le socle cristallin métamorphique en a été dénudé et qu'on trouve très nombreux, par exemple, dans les dépôts gréseux du Crétacé supérieur de la vallée du Rhône. Deux histoires peuvent être envisagées pour ces minéraux :

1° Transport à l'époque de la formation de la bauxite en même temps sans doute qu'une matière argileuse qui serait, au moins en partie, à l'origine du minerai.

	Tourmaline.	Zircon.	Rutile.	Anatase.	Brookite.	Corindon.	Staurotide.	Disthène.	Andalousite.	Grenat.	Biotite.
					Languedoc.						
Pierrerue (Hérault) :											
1. Bauxite argileuse de base...	++	+++	+++	+		+	+	+			+
	+++	+++	+++				+	+			
	+++	+++	+++	+			+	+			+
2. Bauxite proprement dite...	++	++	++			+		+			
	+++	++	++				+	++			
	++	++	+	+			+	++			
	++	++	++		+		+	+			
Creissan (Hérault)............	++	++	++				+	++			
Bédarieux (Hérault) :											
1. Bauxite argileuse de base...	+	+	+				+	+			+
2. Bauxite proprement dite...	+	+	+				+	+			
Villeveyrac (Hérault)..........	++	++	++				+	+			
					Alpilles.						
Canonettes :											
1. Bauxite argileuse de base...	+++	+++	++				+	++			
2. Bauxite proprement dite...	++	+++	+				+	+	+		
Manville.....................	++	++	+				+	++			
					Var.						
Mazauges....................	+	+	+				+	+			

+, présent; ++, abondant; +++, très abondant.

2° Entraînement par les courants pendant les périodes de sédimentation marine au cours desquelles les murs se sont constitués; ces éléments sableux représenteraient alors une fraction de la phase résiduelle après dissolution du mur, comme l'admet l'hypothèse éluviale.

Or, la décalcification des murs ne nous a jamais fourni qu'un résidu détritique de très faible importance formé de grains ne dépassant guère 50 à 100 μ et constitué essentiellement dans sa fraction lourde, en dehors des concrétions d'hydrates de fer ou de manganèse, par des cristaux de zircon, de rutile et de tourmaline.

Certes, le mur actuel n'est pas, dans la théorie éluviale identifiable aux calcaires qui ont fourni la bauxite puisque ceux-ci sont aujourd'hui dissous; on pourrait ainsi contester la valeur de cette comparaison; mais les terrains du Jurassique et du Crétacé inférieur qui, dans les régions méridionales, constituent ou non les murs de gisements de bauxite sont partout essentiellement carbonatés et il ne nous a jamais été possible d'en extraire d'éléments détritiques de caractère différent. Il semble donc qu'on soit autorisé à admettre que le mur actuel rend compte, avec une suffisante approximation, de la composition des couches qui manquent entre la bauxite et son mur.

On est, par suite, enclin à penser que les bauxites citées ne doivent pas leurs minéraux à la dissolution du mur et à adopter la première des solutions envisagées plus haut, c'est-à-dire un transport de matériaux du Massif Central. L'ensemble détritique isolé montre associés des cristaux à angles vifs et des grains très arrondis (émoussés-luisants), issus de formations où ils étaient déjà remaniés, par exemple de sédiments littoraux constitués antérieurement autour des terres cristallines émergées.

Il resterait à formuler une hypothèse sur l'agent de ce transport : s'il est impossible d'écarter, *a priori*, l'éventualité d'une contribution éolienne [(4), (5)], il semble, par contre, que les minéraux mis en évidence aient appartenu à un ensemble souvent relativement grossier qu'on verrait mal avoir accompagné des « poussières » argileuses entraînées par le vent. Faut-il admettre un transport par l'eau et négliger alors les difficultés qui ont été soulignées (6) par E. Roch ? On serait, en effet, conduit ainsi à imaginer, au moins pour la Provence, un réseau fluviatile singulier, orienté parallèlement au grand axe de l'Isthme Durancien et dont la nature actuelle semble, d'ailleurs, ne pas offrir d'exemple.

Souhaitons que de nouvelles recherches viennent préciser nos connaissances sur ce point, mais les faits rapportés plus haut nous paraissent imposer l'idée d'une contribution directe du Massif Central à la constitution du matériau initial des bauxites de l'Isthme Durancien.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) G. Denizot, *Bull. B. R. G. M.*, 2, 1961, p. 35-46.

(2) C. Duboul-Razavet et G. Perinet, 84e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1965, p. 397-404.

(3) J. de Lapparent, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1930.

(4) E. Roch, *Ann. Hébert et Haug*, 9, 1959, p. 11-70.

(5) E. Roch, *Bull. B. R. G. M.*, 4, 1962, p. 35-39.

(6) I. Valeton, *Geol. Rundschau*, 52, no 1, 1962, p. 475-492.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

STRATIGRAPHIE-TECTONIQUE. — *Le Vindobonien de Mirabeau (Vaucluse).* Note (*) de M. **Claude Gouvernet**, Mlle **France Catzigras** et M. **Hubert Mercier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Vindobonien de Mirabeau comprend deux séries sédimentaires. L'inférieure montre une sédimentation dans un fond de golfe fermé à l'Est; la supérieure, dans un chenal contournant le pli de Mirabeau par le Sud et le Sud-Est. Cette variation océanographique serait due à un rejeu tectonique de l'anticlinal de Mirabeau au Miocène supérieur.

Dans le secteur de Mirabeau, les auteurs ont décrit une série miocène marine, souvent azoïque, avec des intercalations lacustres : Depéret ([1]), Goguel ([2]), Combaluzier ([3]), D. Mongin ([4]).

On y a reconnu l'Helvétien et le Tortonien.

Pour Depéret ([1]), Goguel ([2]) et D. Mongin ([4]), la plus grande partie est helvétienne, alors que pour Collot ([5]) et A. F. de Lapparent ([6]), le Tortonien y est, aussi, largement représenté.

Dans la coupe classique des gisements du Luberon, le Miocène supérieur est constitué par un complexe de sables, de grès, de calcaires zoogènes et de molasse sableuse. Ces formations, plus ou moins fossilifères, constituent l'Helvétien. La série se continue par une assise de grès calcaires coquilliers (Molasse de Cucuron) et par des marnes (Marnes de Cabrières d'Aigues, à faune de Tortona), l'ensemble étant attribué au Tortonien.

On sait cependant que D. Mongin ([4]) date la Molasse de Cucuron de l'Helvétine terminal.

A la Beaume de Mirabeau, on retrouve l'équivalent de la Molasse de Cucuron, mais cette formation est ici surmontée de grès sableux et de calcaires lacustres.

La plupart des paléontologistes (malacologistes et mammalogistes) maintiennent [([7]), p. 475] dans le Tortonien la molasse de la Beaume et les assises sus-jacentes.

Par contre, pour D. Mongin, la molasse de la Beaume est encore d'âge helvétien.

L'étude comparative de ces deux séries sédimentaires dans lesquelles les auteurs discutent encore le passage de l'Helvétien au Tortonien, met en évidence des variations verticales de la sédimentation au Sud du Luberon pendant le Miocène supérieur.

On note également des variations latérales de faciès. En effet, à l'Ouest (Cucuron, Cabrières d'Aigues), l'aire de sédimentation est marine et ne devient lacustre que dans la partie sommitale du Vindobonien. A l'Est (Mirabeau), les sédiments marins sont plus littoraux, avec, dès la base du Vindobonien, des épisodes lacustres.

Or, l'étude de la succession des assises de ce secteur ayant permis d'observer quelques faits nouveaux, nous avons pu distinguer deux unités stratigraphiques correspondant à des conditions océanographiques différentes :

1° une inférieure, montrant l'existence d'un fond de golfe fermé à l'Est et limité au méridien de Mirabeau;

2° une supérieure, résultant d'une sédimentation effectuée dans un chenal ceinturant le pli de Mirabeau par le Sud-Est.

1. Unité inférieure. — Elle comprend, de bas en haut :

a. des sables roux plus ou moins glauconieux, azoïques;

b. des grès sableux marins, recouverts en certains points d'une patine blanche calcareuse;

c. des grès blanchâtres très carbonatés à *Helix*;

d. des bancs de calcaires lacustres fossilifères.

La sédimentation de cette première unité témoigne d'une bathymétrie très faible, favorisant le dépôt de sédiments de plage. Le rivage est mal défini. Le voisinage de zones marécageuses côtières explique l'accumulation des *Helix* dans des dépôts sableux marins.

A l'extrémité du golfe, la sédimentation lacustre devient de plus en plus importante. Un dernier banc de ce calcaire affleure entre le cimetière et l'église du village de Mirabeau. Il marque la fin de la première unité reconnue dans ce Vindobonien.

2. Unité supérieure. — A Mirabeau, sur le dernier banc lacustre de l'unité inférieure, on observe une croûte sableuse avec de menus galets et un poudingue à petits éléments. Les terrains sous-jacents, encroûtés, présentent des perforations de Lithophages.

Le poudingue est surmonté par une série marine de sables et grès consolidés, d'une vingtaine de mètres d'épaisseur. Quelques passées fossilifères reconnues par D. Mongin (4) s'y trouvent intercalées.

Au-dessus, nous avons relevé, de bas en haut : un banc épais de molasse plus ou moins consolidée avec deux intercalations de calcaires lacustres, puis la molasse grossière de la Beaume de Mirabeau.

La série se poursuit au Grand Logis par quelques mètres de grès calcaires et de sables argileux, passant à des bancs de calcaires lacustres à *Helix galloprovincialis* Matheron et *Helix aquensis* de Serres.

Plus à l'Est, dans le ravin du Rivet, on observe un poudingue à gros éléments de calcaires jurassiques et crétacés. Rive droite, on retrouve des encroûtements miocènes et un peu de molasse sableuse sur les terrains jurassiques du pli de Mirabeau. On y a en outre déjà signalé (7) la présence d'éboulis de falaise, qui seraient, d'après D. Mongin (4), l'équivalent du poudingue du Rivet.

Cette seconde unité est transgressive sur la première comme le montrent les observations précédentes, en particulier les encroûtements calcaires consolidant la partie supérieure des assises sous-jacentes (calcaire lacustre miocène ou calcarénites jurassiques du pli de Mirabeau).

Ces encroûtements se sont formés sous une tranche d'eau peu épaisse pendant une période de non-sédimentation. Ils ont d'ailleurs déjà été observés par l'un de nous (C. Gouvernet) sur les assises néocomiennes de la région de la Barben (Bouches-du-Rhône). Il s'agit bien de témoins d'une phase de transgression. Une confirmation en est encore apportée par la constitution même du Miocène terminal de la rive gauche de la Durance, précédemment décrit par C. Combaluzier ([3]) et C. Rousset ([8]).

Enfin, la position transgressive et discordante de l'unité supérieure suggère le jeu de déformations tectoniques que confirment deux observations :

1° un banc de calcaire lacustre appartenant à la première unité est fortement incliné; son pendage concorde avec la pente structurale du flanc nord de l'anticlinal de Mirabeau;

2° en bordure de l'aire de sédimentation, l'ensemble des couches de l'unité supérieure, discordant sur les terrains de l'unité inférieure, est faiblement incliné vers le Sud-Est.

Ces faits corroborent et complètent une observation de J. Goguel ([2]) dans ce secteur, sur des déformations tectoniques datant du Miocène terminal.

Conclusions. — En l'état actuel de nos connaissances, il est difficile de subdiviser ici le Vindobonien en Helvétien et Tortonien.

Nous distinguerons seulement deux unités sédimentaires :

— l'une, inférieure, due à une sédimentation dans un golfe ouvert vers l'Ouest et dont la terminaison orientale se situe sur le méridien de Mirabeau;

— l'autre, supérieure, alternativement marine et lacustre, correspondant à un bras de mer, contournant par le Sud et le Sud-Est le pli de Mirabeau.

Cette dernière unité se termine par des sédiments continentaux passant aux poudingues de Valensole.

Localement, cette succession de terrains et les variations océanographiques qu'elle révèle, témoignent d'un exhaussement tardif de l'anticlinal de Mirabeau.

Il nous est alors possible de préciser deux phases de ce rejeu tectonique : l'une pendant le Vindobonien, et l'autre à la fin du Vindobonien (développement des faciès « pontiques »).

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) C. DEPERET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 21, n° 3, 1893, p. 170-226.
(2) J. GOGUEL, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 36, n° 186, 1932.
(3) C. COMBALUZIER, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 35, n° 182, 1932.
(4) D. MONGIN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, n° 3, 1959, p. 283-293.
(5) L. COLLOT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 12, 1912, p. 48-104.
(6) A. F. DE LAPPARENT, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 40, n° 198, 1938.
(7) C. GOUVERNET, *C. R. Congr. Soc. Sav.*, Aix-Marseille, 1958, p. 408-418.
(8) C. ROUSSET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 6, n° 1, 1964, p. 117-120.

*(Laboratoires de Géologie appliquée,
Géologie historique et Géologie S. P. C. N., Faculté des Sciences,
place Victor Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)*

PÉTROGRAPHIE. — *La micrinite fine. Étude en microscopie électronique.* Note (*) de M. **Boris Alpern** et Mlle **Simone Prégermain** (1), présentée par M. Pierre Pruvost.

La micrinite fine, macéral important du groupe de l'inertinite, se révèle comme étant constituée d'un empilement de corpuscules sphériques, réguliers de diamètre moyen 0,05 μ. La discussion sur la genèse de ce constituant des charbons est abordée.

La micrinite (de « micronite », M. C. Stopes 1935) (2) est l'un des éléments figurés (macéraux) les plus fréquents des charbons. Elle est classiquement divisée par les pétrographes en micrinite fine et micrinite massive (3). La micrinite massive provient en partie de la désagrégation en menus fragments puis du transport des parois des fusinites et semi-fusinites. Ces particules dispersées, de l'ordre d'une à plusieurs dizaines de microns, ont des contours francs, un relief net et un pouvoir réflecteur élevé. D'autres particules au contraire sont arrondies ou sans contours nets et forment le ciment des lits de durite.

Si la micrinite massive est aisément discernable au microscope optique, la micrinite fine par contre ne l'est pas et jusqu'à présent il avait été impossible d'en préciser les formes et les dimensions. Le microscope électronique était par conséquent l'instrument idéal pour l'étude de ce constituant, cependant la petitesse et la faible abondance de ce macéral permettaient rarement d'avoir la certitude que la coupe faite passait bien par l'élément recherché. Le repérage et la mise en coïncidence des images optique et électronique étaient souvent impossibles.

Pour la présente recherche deux charbons ont été utilisés, l'un particulièrement favorable par sa forte concentration en micrinite fine (charbon pennsylvanien, « high volatile A », Kentucky, U. S. A.) (4) a été étudié par la méthode des doubles repliques Al/C; l'autre, un charbon lorrain normal (Freyming), a été étudié par la méthode des coupes au couteau de diamant.

Les photographies 1 à 4 illustrent les résultats obtenus et montrent, tant par la méthode des répliques que par celle encore plus claire des coupes que :

— la dimension moyenne des particules isolées est d'environ 0,05 μ (valeurs extrêmes 260 et 770 Å environ);

— celles-ci s'agglomèrent souvent en groupements plus importants (*photo* 4);

— la forme de ces particules est nettement arrondie, l'empilement obtenu étant plus ou moins compact ou lacunaire;

— les relations avec les microspores et les fragments de tissus ligneux paraissent être de simple voisinage, le contact est franc sans formations transitionnelles.

Ces observations permettent d'examiner sous un nouveau jour les théories relatives à la genèse de la micrinite fine.

L'extrême petitesse, la forme ronde, l'évolution par condensation en agglomérats permettent mal d'imaginer une formation par désintégration extrêmement poussée des fragments dispersés de tissus ligneux avec lesquels d'ailleurs nous n'observons pas de transitions.

La liaison avec les autres fragments végétaux est donc due à la sédimentation simultanée de l'ensemble de ces particules et corps figurés. Étant donné par ailleurs que la micrinite fine est présente dans presque tous les charbons humiques et sapropéliques, même en l'absence de microspores (*photo* 1), il est nécessaire de lui attribuer une origine à partir d'un constituant extrêmement commun et répandu. C'est pourquoi les théories liant la micrinite fine aux membranes secondaires cellulosiques (Thiessen, 1936), au contenu protoplasmique des spores (Stach, 1932-1951) et des cellules végétales, correspondent le mieux aux données que le microscope électronique a pu fournir. Le processus fondamental par lequel des éléments cellulaires sont capables d'évoluer en micrinite fine ne s'opère que dans des conditions déterminées de genèse qui doivent encore être éclaircies.

Ces questions, ainsi que celles relatives à la nomenclature pétrographique des charbons, seront abordées dans un article en collaboration avec E. Stach (à paraître).

EXPLICATION DES PLANCHES.

Photo 1. — Microscope optique. Lumière réfléchie. Objectif 25 X immersion d'huile. Grossissement sur négatif, G × 80. Accumulation de micrinite fine (granules blancs) dans un charbon du Kentucky (U. S. A.).

Photo 2. — Réplique Al/C sur cette micrinite. Microscope électronique R. C. A. Grossissement sur négatif, G × 43 000.

Photo 3. — Coupe au diamant. Vue d'ensemble, micrinite fine et microspores dans un charbon de Freyming (France). Grossissement sur négatif, G × 5100.

Photo 4. — Détail de la photo précédente. Grossissement sur négatif, G × 43 000. Particules sphériques de micrinite fine.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

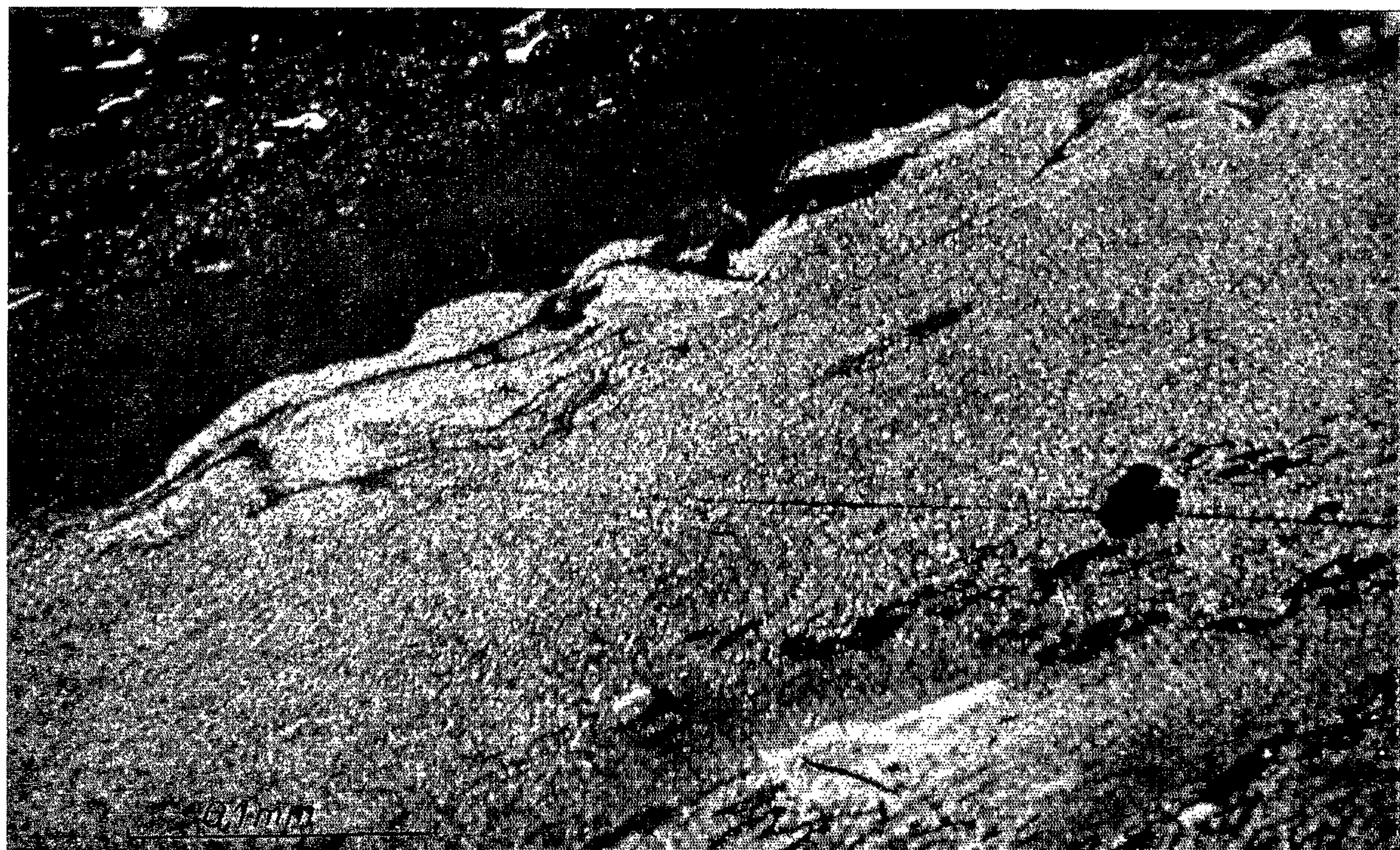
(1) Avec la collaboration technique de C. Guillemot et F. Maume.

(2) *Lexique international de Pétrographie des Charbons*, C. N. R. S., 2e édition, 1963.

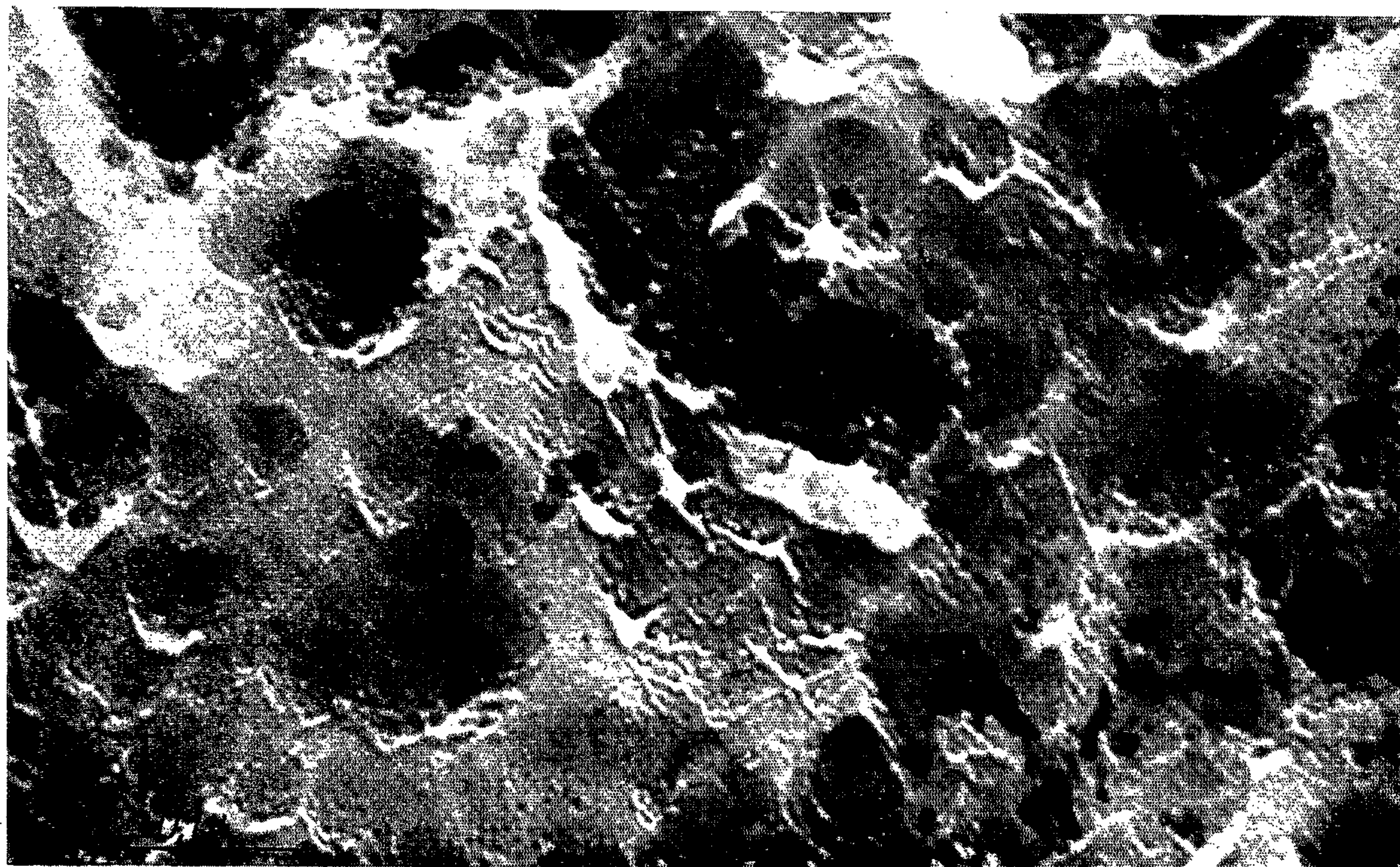
(3) Nomenclature en cours de révision.

(4) Échantillon fourni par M. Berry (Bituminous Coal Research à Pittsburgh).

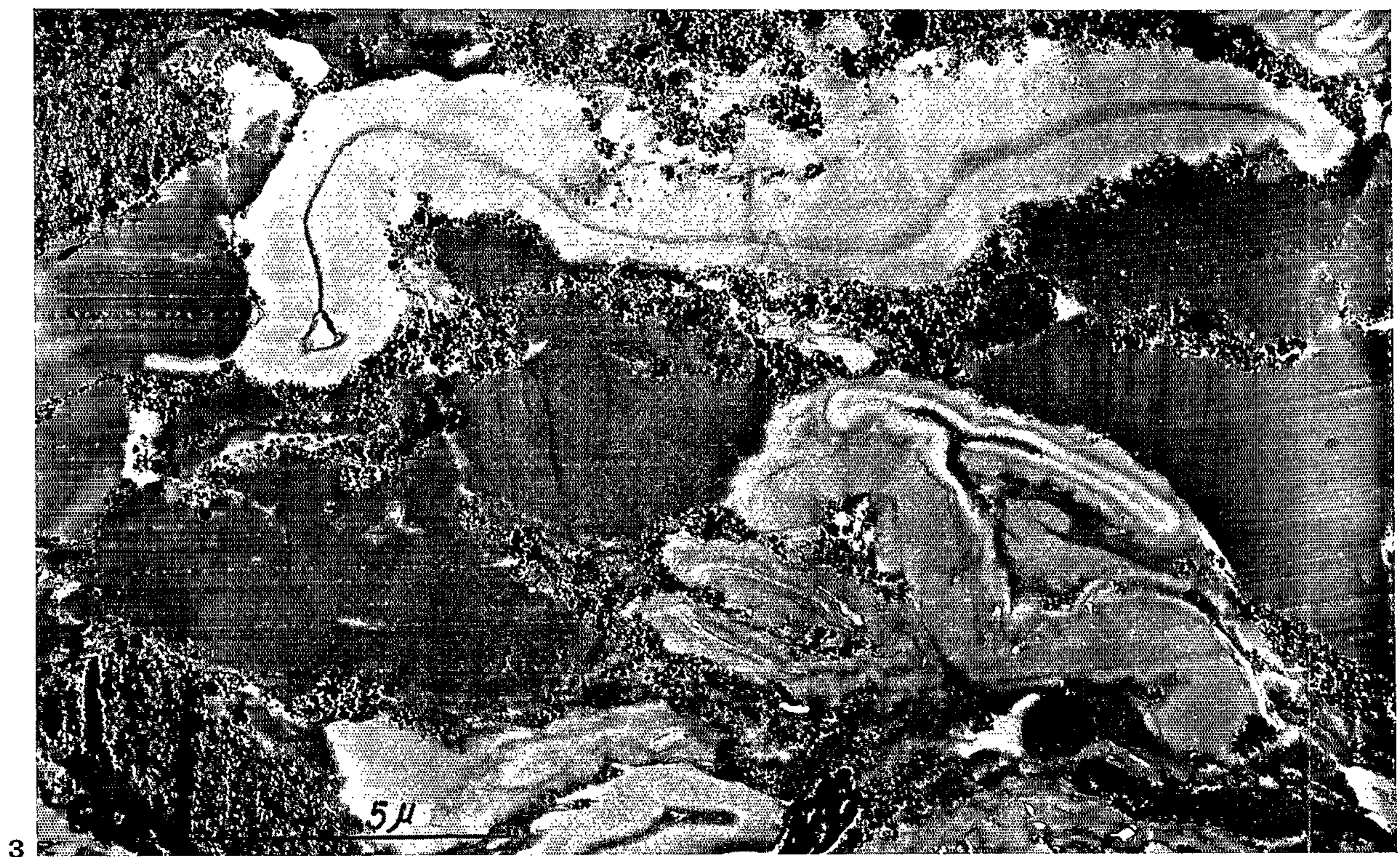
(*Centre d'Études de Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.*)



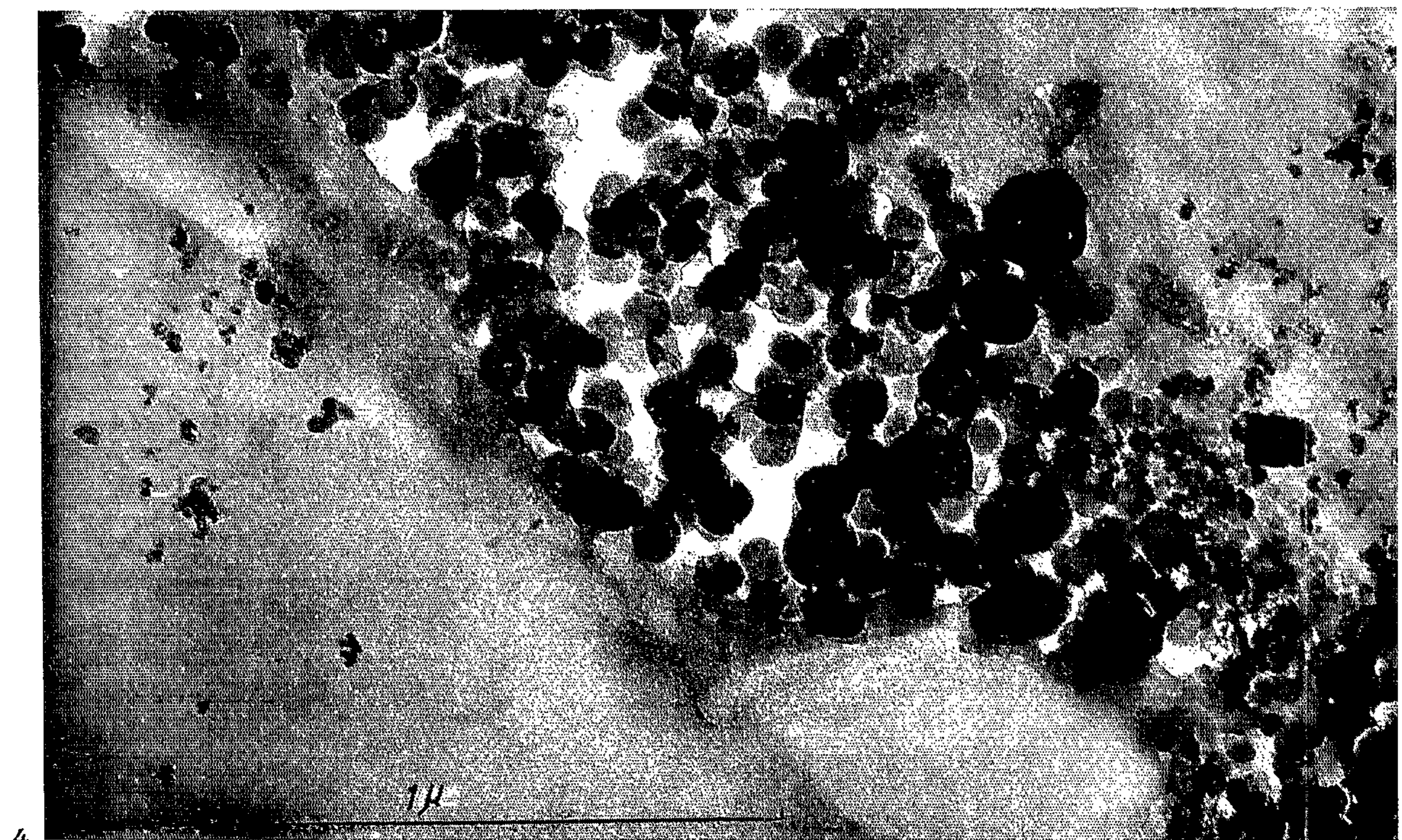
1



2



3

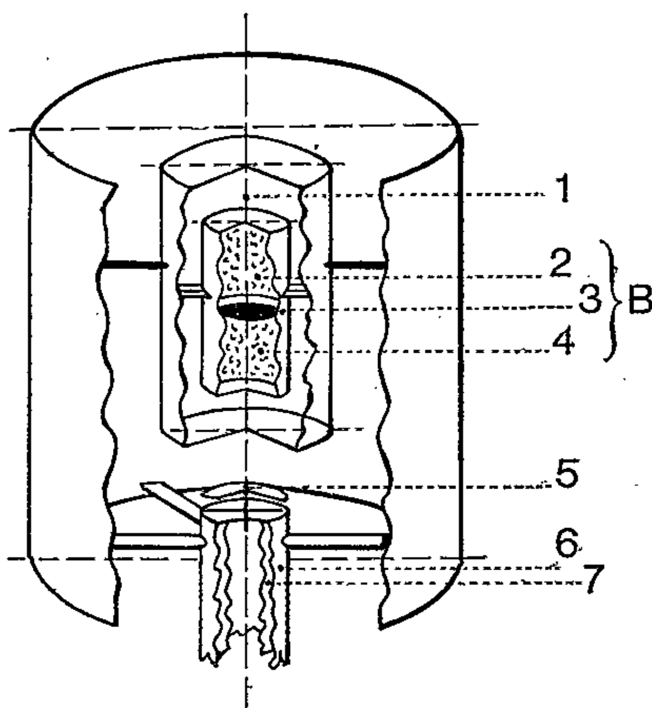


4

GÉODYNAMIQUE. — *L'orientation des carottes sous-marines en vue des recherches paléomagnétiques; interprétations géodynamiques des résultats.* Note (*) de MM. **Claude Bobier, Louis Glangeaud** et **Jacques Poutiers**, présentée par M. Jean Coulomb.

La recherche paléomagnétique exige que les échantillons étudiés soient orientés dans l'espace. Pour le cas des sédiments sous-marins obtenus par carottage, un nouveau système est adapté aux carottiers. Il permet cette opération avec une précision suffisante. Le principe de l'appareil et quelques résultats sont exposés.

1. L'appareil d'orientation. — *a. Principe de l'orientation.* — Pour orienter une carotte, les coordonnées du point de prélèvement étant connues, il suffit de matérialiser le plan horizontal (Π) du lieu et la direction ON du nord magnétique dans ce plan. Π est donné par l'interface de deux liquides non miscibles en équilibre de pression hydrostatique et le nord magnétique par une boussole flottant librement à la séparation de ces deux liquides. Pour conserver les données Π et ON, il suffit que l'un des liquides se prenne en masse.



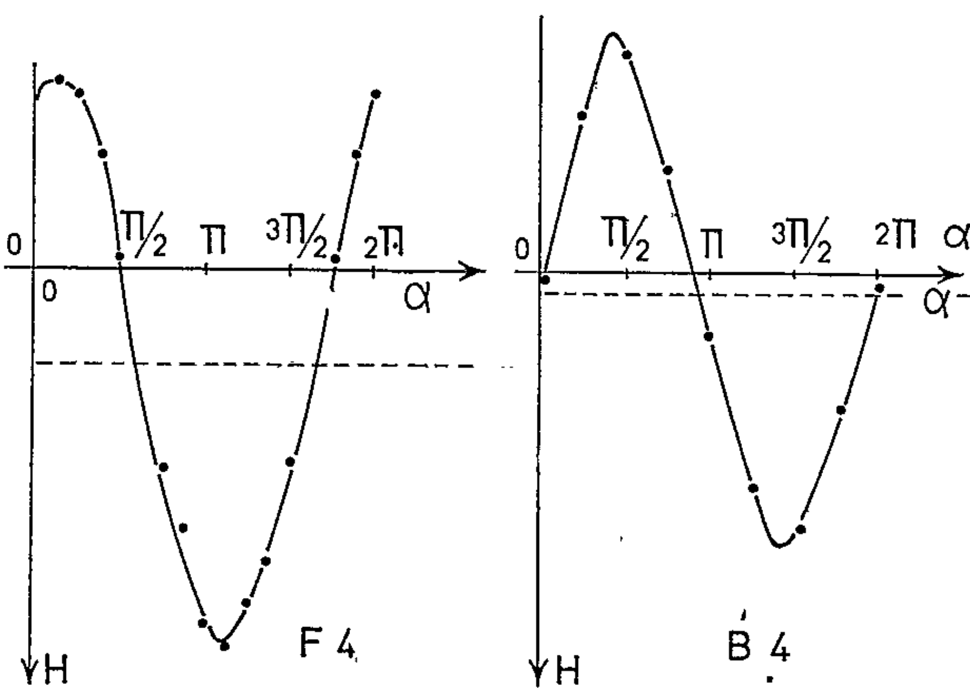


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Système d'orientation magnétique du carottier.
1, manchon thermique; 2, gélatine; 3, boussole;
4, bromoforme; 5, clapet; 6, tube carottier; 7, chemise plastique.

Fig. 2. — Variations du champ H dans le magnétomètre pour F_4 et B_4.

b. Réalisation d'un carottier pour prélèvements orientés (*fig.* 1). — Comme on emploie une boussole, tout l'appareillage doit être amagnétique, d'où son nom de « carottier amagnétique ».

L'appareil d'orientation est fixé sur un carottier à gravité. Comme dans le « biberon de Carruthers » (¹), c'est la prise en masse de la gélatine fondue qui bloque l'aiguille aimantée fournissant ON tout en fixant l'interface gélatine-liquide dense (bromoforme). Pour maintenir la gélatine en fusion au cours de la descente, le cylindre qui renferme les fluides et la boussole est placé dans un manchon thermique (eau chaude) dont

l'action cesse lorsque le carottier touche le fond. Des dispositifs sont prévus pour assurer l'équilibre de pression entre les divers compartiments à la descente et à la remontée de l'appareil. Le tube du carottier et le cylindre d'orientation sont coaxiaux.

c. Mesures des composantes du moment magnétique. — La carotte est découpée en tronçons de 5 cm. L'aimantation de chaque échantillon est mesurée à l'aide du magnétomètre astatique construit par MM. Thellier et Pozzi à l'Institut de Physique du Globe de Paris [2]. On obtient ainsi les composantes du moment magnétique M suivant un trièdre T_1 lié à la carotte. Pour calculer l'inclinaison et la déclinaison de M, il suffit de

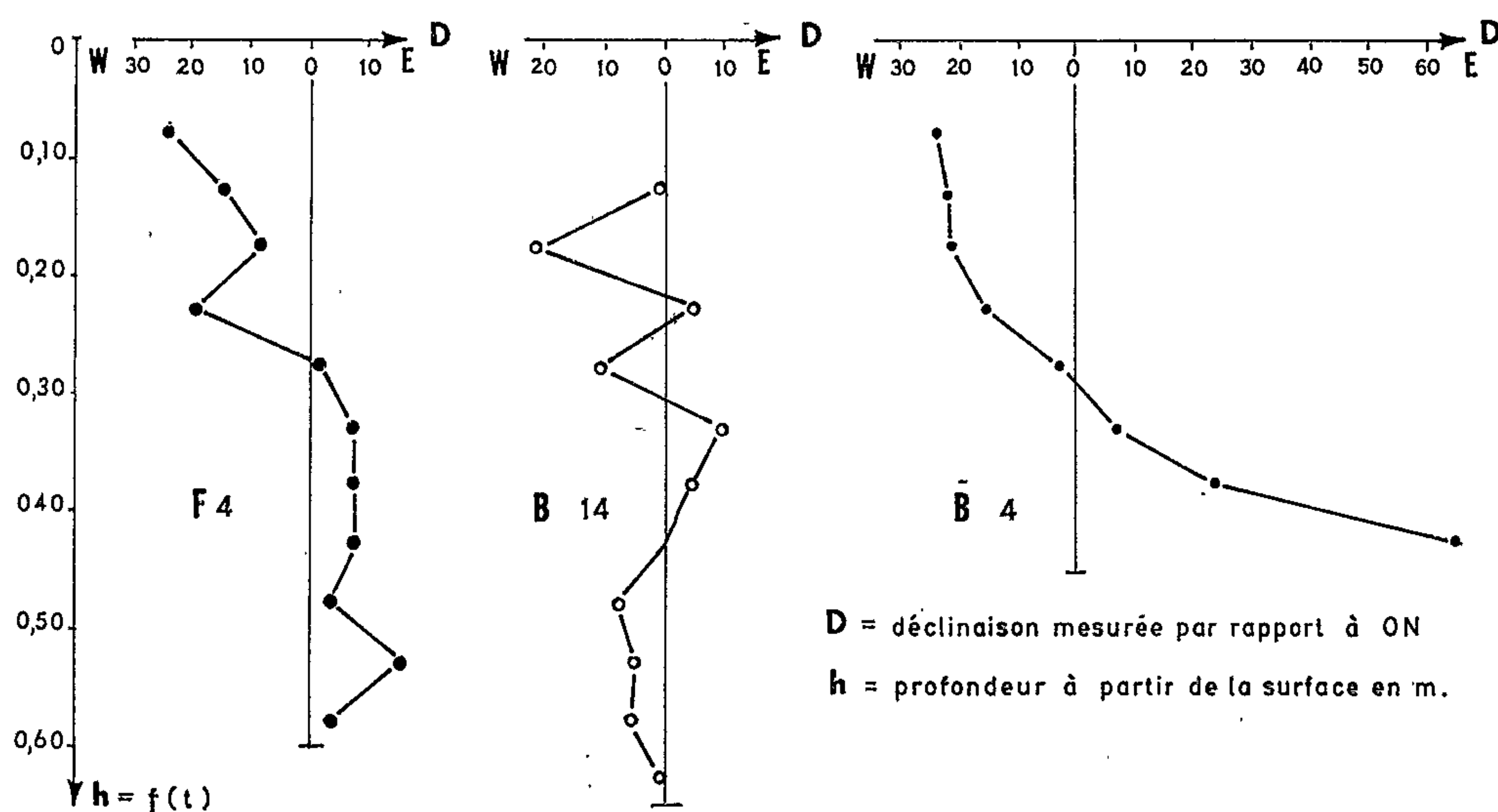


Fig. 3. — Variations de la déclinaison D par rapport à la profondeur *h* pour F_4, B_{14} et B_4.

connaître ces composantes dans un trièdre T_2 lié à Π et ON (Ox suivant ON, Oy dirigé vers l'Est, Oz verticale du lieu orientée vers le bas).

La carotte et le cylindre d'orientation sont coaxiaux, on définit de façon précise la position de Π et ON par rapport à T_1. En utilisant les angles d'Euler, on calcule la matrice de changements d'axes qui fait passer de T_1 à T_2. Partant des composantes mesurées suivant T_1, on peut ainsi calculer des composantes de M suivant T_2.

2. Premiers résultats. — Le bon fonctionnement du prototype a d'abord été vérifié directement par un plongeur entre 0 et 60 m, avant d'être utilisé systématiquement. Le carottier amagnétique nous a déjà permis de prélever une quarantaine de carottes orientées provenant de milieux de sédimentations variées : estuaire de la Gironde et de son embouchure (B), région de Villefranche (V), golfe de Saint-Raphaël (F).

Nous ne rapporterons ici que quelques résultats caractéristiques concernant la composante horizontale de l'aimantation et les variations de la déclinaison.

a. L'aimantation est homogène. — Lorsqu'un échantillon est placé près du magnétomètre, son aimantation crée au niveau de l'aimant central un champ H qui varie si le tronçon tourne autour de son axe vertical. La figure 2 montre que la courbe de variation de H au cours de la rotation est une sinusoïde simple. Contrairement à ce qui se passe dans certaines roches sédimentaires assez anciennes, l'aimantation des sédiments récents est homogène.

b. Déclinaison (*fig.* 3). — Cette donnée paraissait intéressante pour juger de l'efficacité du système d'orientation. D'après les travaux de Johnson, Murphy, Torreson (3), de Keen (4) et ceux de Griffith et coll. (5), on admettait que la déclinaison de l'aimantation détritique représentait

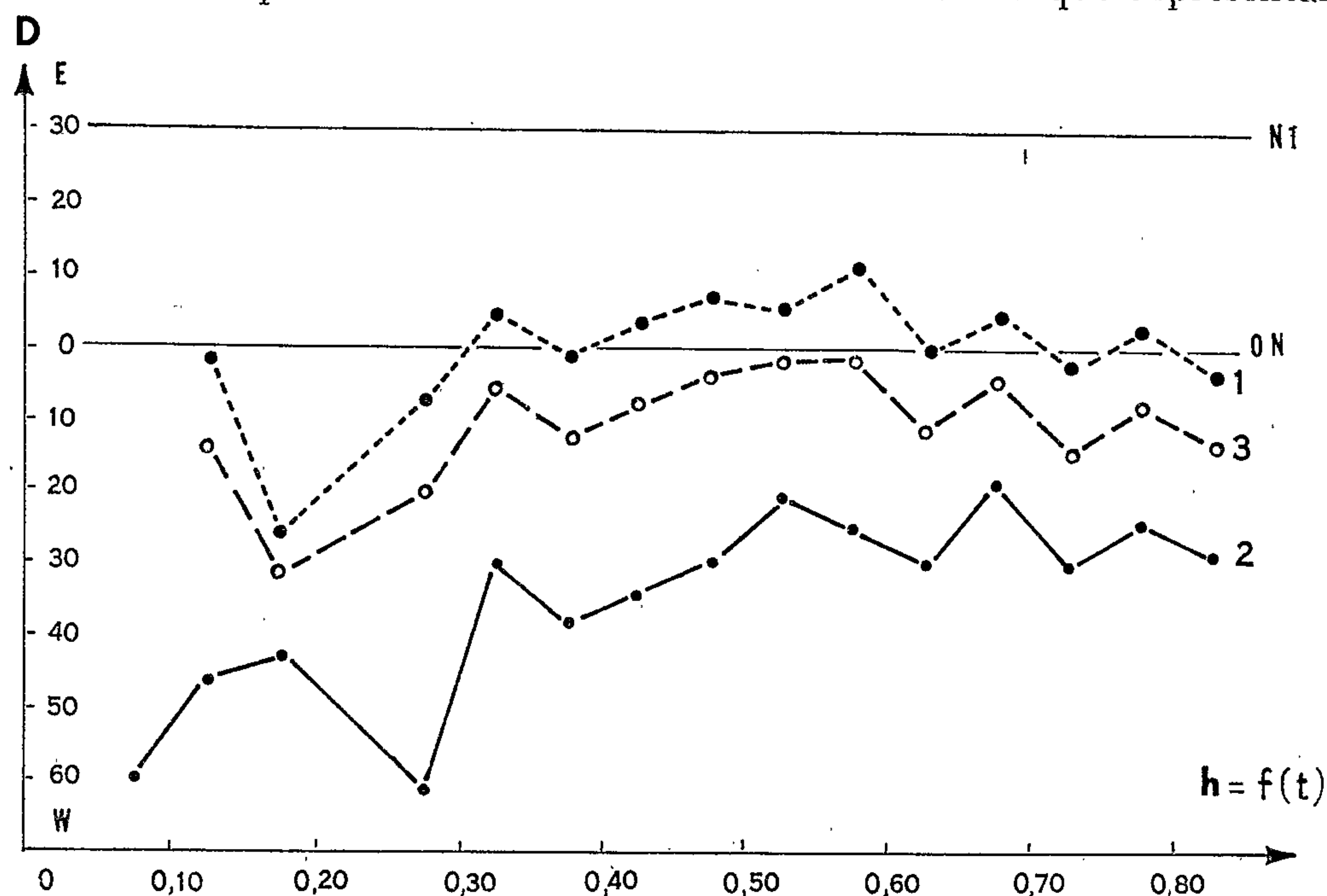


Fig. 4.
(1) Déclinaison par rapport à ON après 30 jours dans le champ terrestre;
(2) Idem après retournement. — (3) Aimantation rémanente non visqueuse.

de façon satisfaisante celle du champ magnétique terrestre de l'époque considérée.

La figure 3 donne quelques exemples de courbes observées sur des sédiments actuels peu après le prélèvement des carottes. Les échantillons F_1 et B_{14} nous montrent l'existence de fluctuations autour d'une position moyenne voisine de celle du champ magnétique actuel. L'amplitude des oscillations est trop forte pour qu'on puisse les interpréter comme dues aux erreurs de mesure.

Dans le cas de F_1 provenant du golfe de Fréjus, il est permis de supposer l'intervention de la variation séculaire du champ géomagnétique, mais dans le cas de B_{14}, cela est impossible. En effet, les sédiments prélevés sont très récents puisque l'estuaire a été régulièrement dragué

dans la zone considérée. L'aspect périodique des changements de déclinaison est alors probablement lié aux variations saisonnières ou même parfois journalières des courants de marée. Dans le cas de B_1, le jeu des facteurs hydrodynamiques peut même annuler entièrement l'action du champ géomagnétique sur l'orientation des particules détritiques.

c. Importance de la viscosité magnétique. — La figure 2 montre un décalage systématique de l'axe des sinusoïdes par rapport au zéro. Le champ créé au niveau de l'aimant central du magnétomètre possède donc une composante fixe qui s'ajoute à la composante variable créée par l'aimantation rémanente de l'échantillon. L'aimantation visqueuse semble aussi jouer un rôle important. Pour l'analyser, nous utilisons la méthode de retournement dans le champ terrestre préconisée par M. Thellier ([6]). La figure 4 donne les résultats obtenus sur une carotte provenant du golfe de Fréjus.

Il apparaît dans ce cas un décalage entre la direction moyenne de l'aimantation non visqueuse et la direction du Nord donnée par l'appareil d'orientation. Pour interpréter cette divergence, nous pouvons prévoir deux possibilités : une erreur due à l'appareil d'orientation ou un décalage dans l'orientation des particules par action d'un courant sous-marin dominant.

Une étude statistique portant sur plusieurs échantillons prélevés dans la même région permet de distinguer entre l'erreur due à l'appareil et l'influence systématique d'un courant orienté.

3. Conclusions. — Après avoir mis au point une technique de prélèvements et surmonté les difficultés rencontrées au cours des mesures, dans le cas spécial des sédiments, il nous paraît possible de distinguer deux types extrêmes.

Dans les régions à courants faibles ou nuls, l'orientation des particules ferromagnétiques fournit une image assez fidèle du champ terrestre actuel ou récent. Dans ce premier cas (carottes F), la fossilisation du champ terrestre quaternaire supérieur peut être suivi avec une assez grande continuité pour des durées que nous essaierons de définir dans une prochaine Note. Par contre, dans les zones littorales ou d'estuaire, cette orientation ne donne qu'un aspect statistique de la direction des courants de marée (carottes B).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) J. N. Carruthers, *Bull. Inst. Océan. de Monaco*, n° 1126, 1958.
([2]) J. P. Pozzi et E. Thellier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1037.
([3]) E. A. Johnson, T. Murphy et O. W. Torreson, *Ter. Mag.*, 53, 1948, p. 349.
([4]) Keen, *Nature*, 187, n° 4733, 1960, p. 220.
([5]) D. H. Griffith, R. F. King, A. I. Rees et A. E. Wright, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 256, n° 1286, 1960, p. 359-383.
([6]) E. Thellier, *Ann. Géophys.*, n° 15, 1959, p. 285-376 et n° 1, 1944, p. 37-52.

(*Centres de Recherches géodynamiques,*
Station de Géodynamique sous-marine de Villefranche-sur-Mer,
Alpes-Maritimes.)

BOTANIQUE. — *Sur un nouveau genre de Phéophycées :* Giraudyopsis *nov. gen.* (G. stellifer *nov. sp.*). Note (*) de M. **Pierre Dangeard**, Membre de l'Académie.

La culture de certaines Phéosporées en vue d'élucider leur cycle évolutif, nous a mis en présence assez souvent d'algues étrangères, non reconnues jusque-là dans la nature et qui étaient, soit des pléthysmothalles d'algues brunes, soit des algues autonomes (surtout Phéophycées et Chlorophycées) [1]. Il semble qu'il y ait là une direction de recherches à poursuivre et la méthode consisterait à mettre en culture diverses algues envisagées non pour elles-mêmes, mais comme support de germes invisibles, invités ainsi à se développer.

La présente Note se rapporte à une petite Phéophycée observée dans nos cultures depuis quelque temps, en premier lieu en 1963 et qui nous semble représenter un genre nouveau. En raison d'une certaine ressemblance, assez superficielle d'ailleurs, avec le genre *Giraudya*, nous la nommerons *Giraudyopsis.*

Cette algue est apparue la première fois le 27 mars 1963 sur une lame de culture de *Colpomenia peregrina* venant de Guéthary (Basses-Pyrénées). Elle se présentait sous forme de petites rosettes, d'apparence étoilée, fixée aux lames porte-objets et d'un diamètre d'environ 300 à 400 μ. Ces petits thalles se montraient composés d'une sorte de noyau central d'où s'élevaient des filaments plus ou moins dressés, droits ou courbés et apparemment simples (*pl.* I, *fig.* A et B).

Les filaments dressés, tout d'abord unisériés, se composent d'une file de cellules quadrangulaires ou un peu plus longues que larges, régulièrement disposées et pourvues chacune d'un plaste brun. Le diamètre des filaments unisériés est d'environ 6-8 μ.

Les filaments irradiants ne tardent pas à s'épaissir en certains points et à prendre le caractère plurisérié grâce à des cloisons longitudinales. Ces régions divisées en logettes très petites correspondent évidemment, comme leur évolution le montre, à des sporocystes pluriloculaires (*pl.* II, *fig.* D). En général, la région transformée en sporocyste est intercalaire, l'extrémité des filaments restant unisériée, comme aussi la région inférieure, mais il arrive aussi que la région fertile se poursuive jusqu'au sommet du filament qui s'épaissit à son tour et forme de multiples logettes.

Les divisions qui conduisent à la formation des sporocystes pluriloculaires sont souvent fort irrégulières, mais il est rare que ces divisions conduisent à plus de trois ou quatre files cellulaires dans l'observation à plat, ce qui donne cinq ou huit files de cellules dans les parties les plus épaisses et les plus renflées du filament fertile. Il est à noter, d'autre part, que la région

fertile des filaments ne se montre pas nettement délimitée de la partie restée végétative et unisériée, soit vers le bas, soit vers le haut.

La particularité la plus curieuse sans doute de *Giraudyopsis* consiste dans la mise en liberté des zoïdes par simple dissociation, après destruction des membranes des logettes (*pl.* I, *fig.* B; *pl.* II, *fig.* C et D); d'autre part, les zoïdes, bien que pourvus d'un plaste brun et d'un stigma, n'ont jamais présenté de flagelles : ils constituent de très petites cellules arrondies ou ovoïdes n'ayant pas plus de 4-5 μ de diamètre (*fig.* B, flèche) et capables de germer immédiatement. Cette production de spores non motiles (aplanospores) ayant un point rouge, par désintégration des parois du sporocyste, est, il faut le souligner, un caractère très original chez une Phéosporée.

Nous allons décrire maintenant le développement des thalles du *Giraudyopsis* à partir des spores non motiles (aplanospores) dont nous venons de voir l'origine.

Les spores fixées sur les lames de cultures, d'abord arrondies, s'allongent, puis se divisent en deux. Il peut se former ensuite un petit filament de quatre ou cinq cellules, généralement courbé, mais très tôt la ramification intervient, ce qui conduit rapidement, par rapprochement des branches, à la formation d'un disque à contour étoilé sur lequel apparaissent des cellules plus foncées et dressées; en s'allongeant et en se cloisonnant transversalement les cellules foncées donnent des filaments orientés vers le haut qui s'allongent rapidement en demeurant tout d'abord unisériés.

Comme de nouveaux filaments dressés apparaissent tout à tour sur le disque basal, un jeune thalle ne tarde pas à constituer une petite rosette de filaments irradiants de longueurs inégales (*pl.* I, *fig.* A) qui finissent par masquer, par leur présence, le disque dont ils proviennent. Finalement, comme nous l'avons décrit, la formation de sporocystes pluriloculaires se manifeste sur les filaments les plus grands atteignant à ce moment là 100 ou 200 μ de longueur.

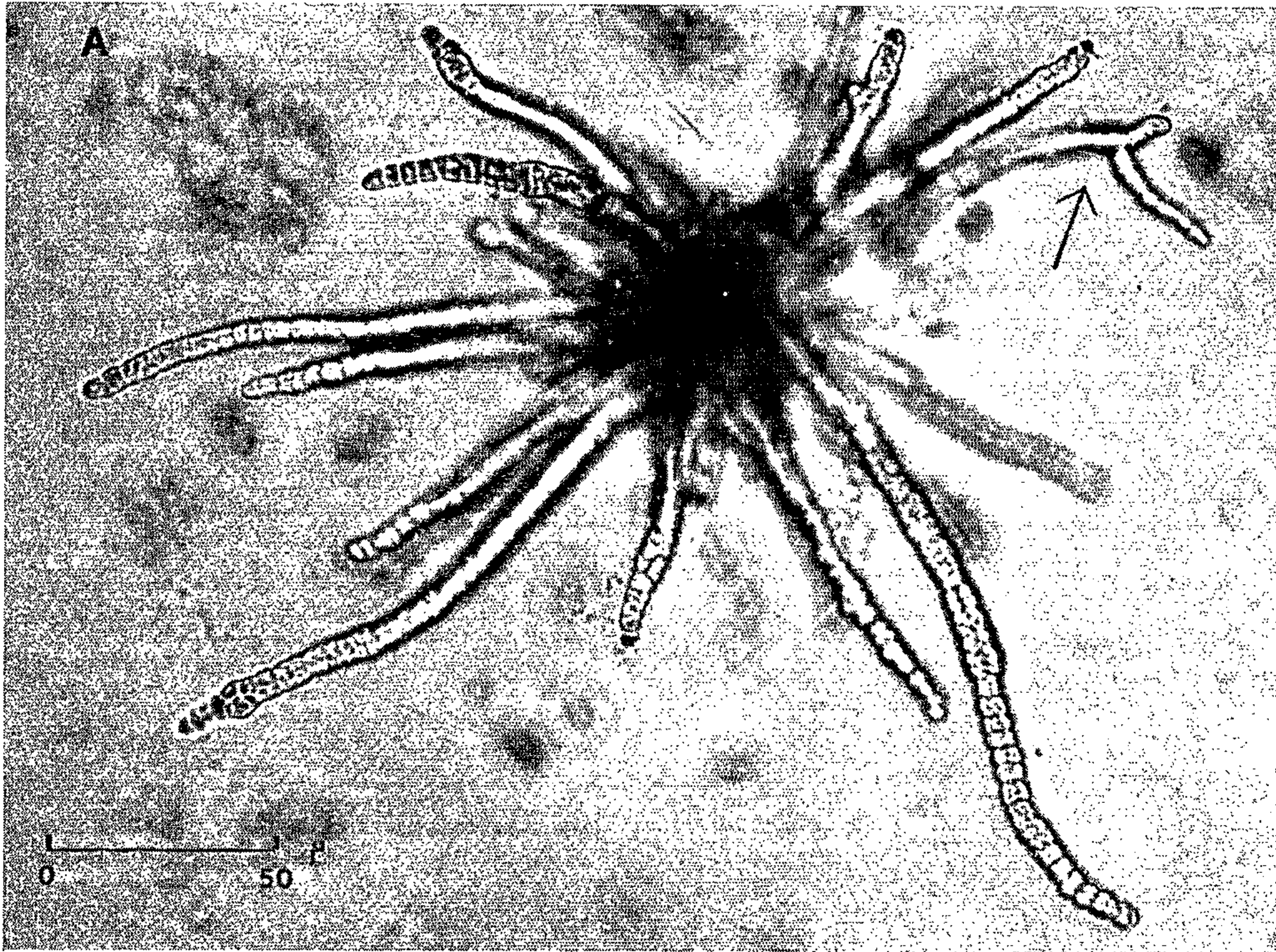
Nous avons dit plus haut que les filaments irradiants du *Giraudypsis* étaient simples : c'est bien en effet le cas général. Cependant, assez rarement, une branche courte peut apparaître (*fig.* A, flèche), par exemple non loin du sommet et cette ramification exceptionnelle se montre du type connu chez les Myxophycées sous le nom de fausse ramification. Cela est encore exceptionnel pour une Phéophycée.

Explication des Planches.

Planche I.

Fig. A. — Thalle encore jeune de *Giraudyopsis stellifer*. Les filaments irradiants partant du coussinet sont, pour la plupart, plurisériés (début de la transformation en sporocystes pluriloculaires). On voit sur la droite une ramification (flèche).

Fig. B. — Deux thalles de *Giraudyopsis stellifer*. Le thalle de gauche montre un filament transformé dans sa région médiane en un sporocyste pluriloculaire et qui se dissocie, libérant les aplanospores (flèche).


A
0
50
μ

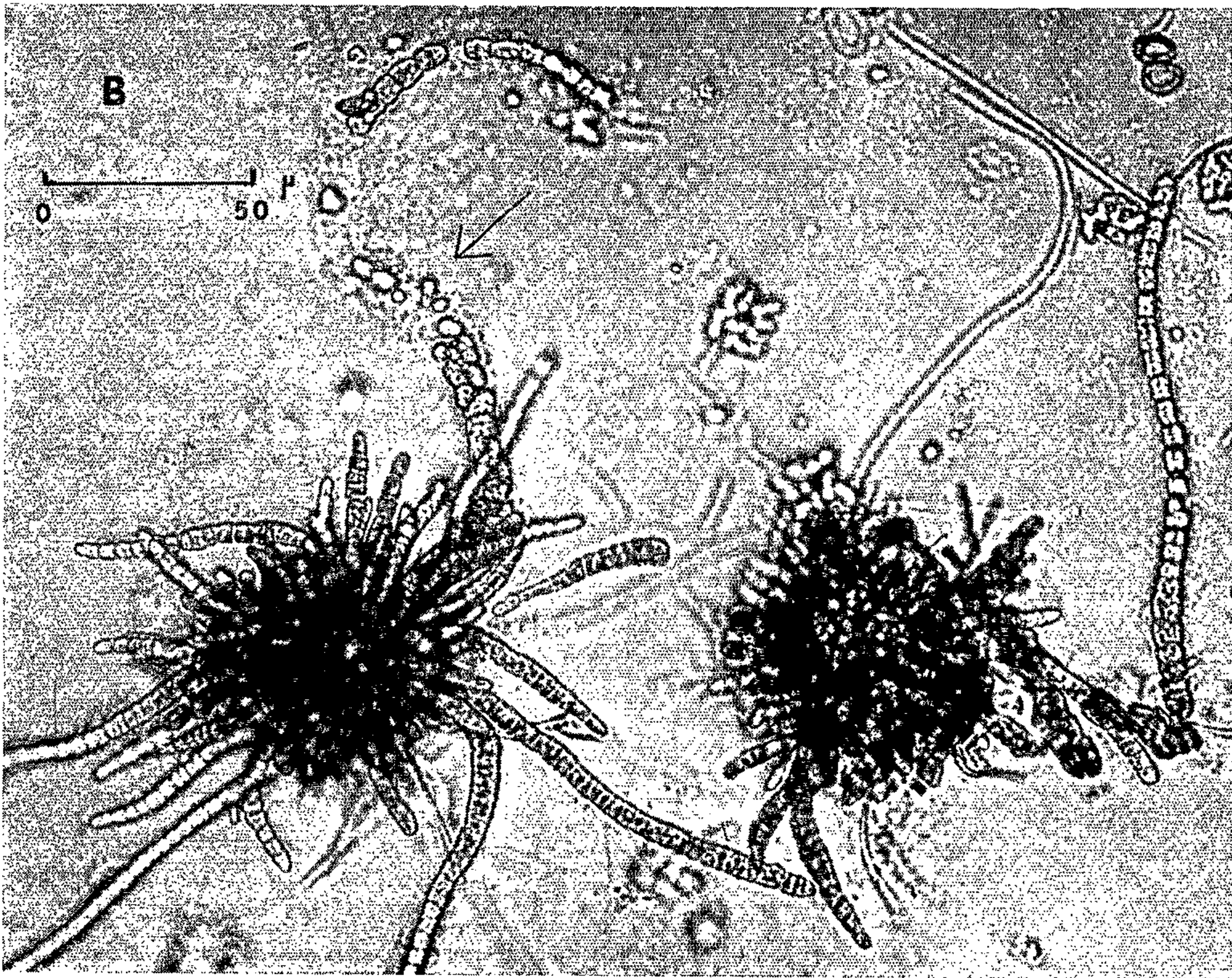
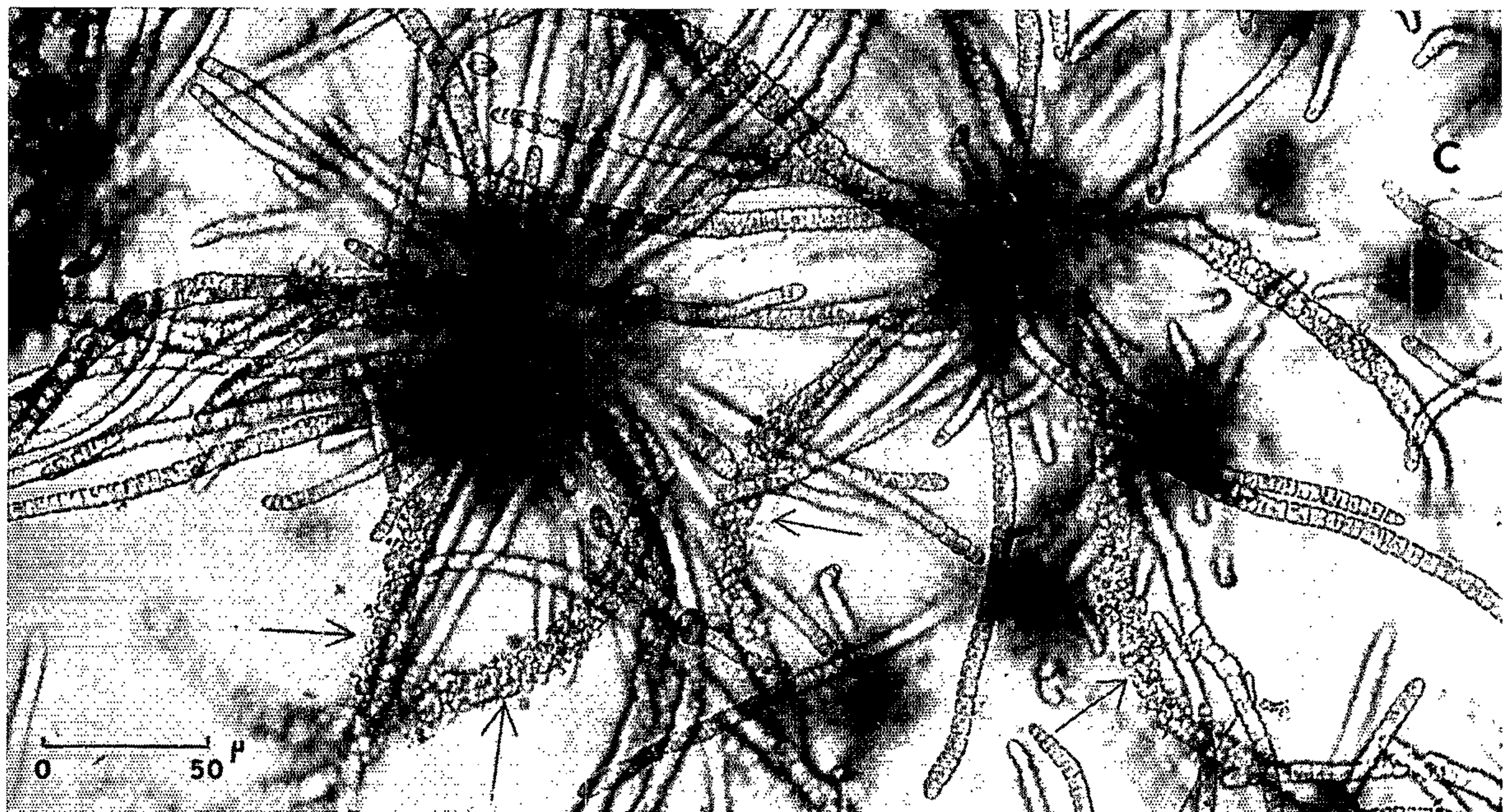

B
0
50
μ

Planche II.



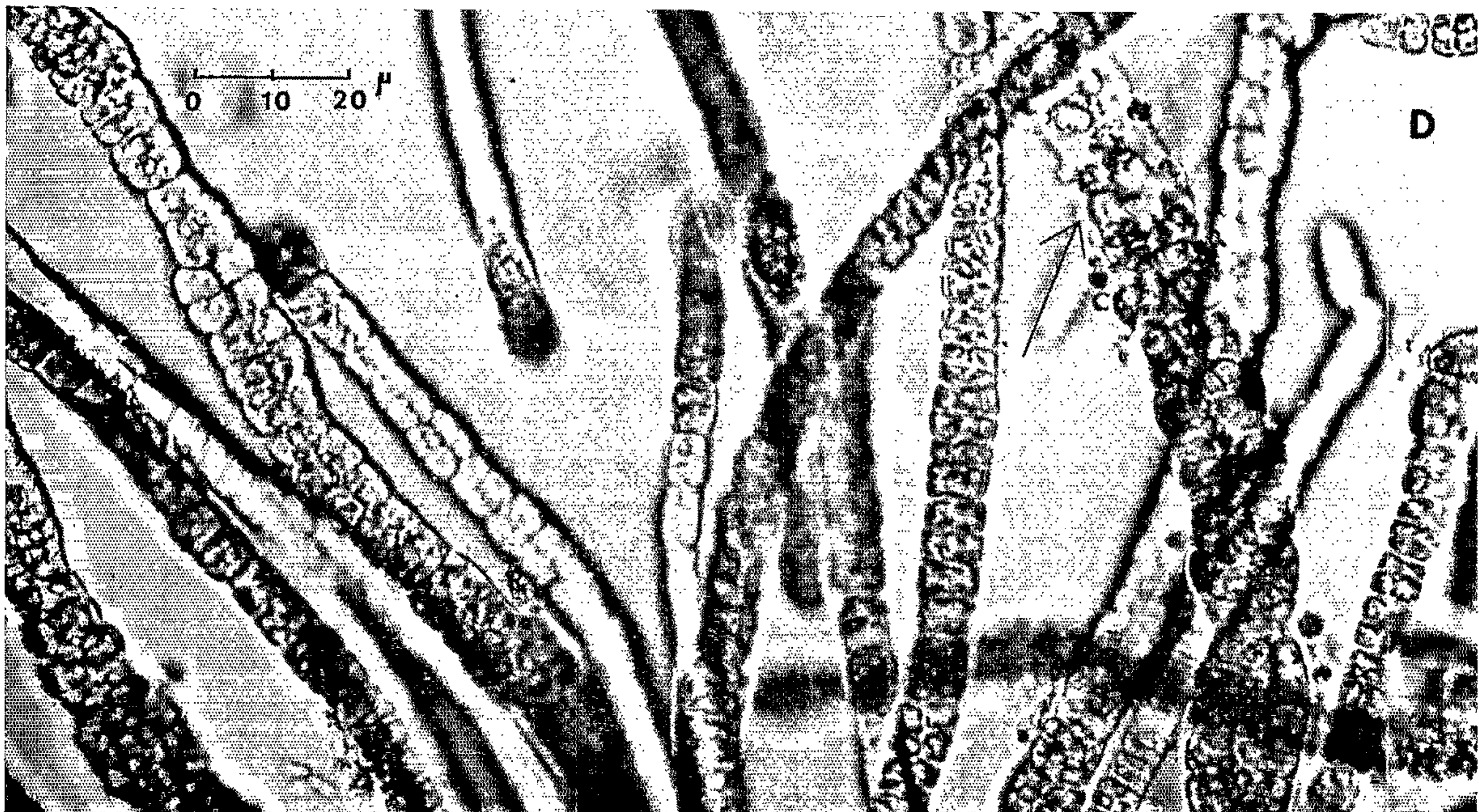


Planche II.

Fig. C. — Plusieurs thalles de *Giraudyopsis stellifer* vus par dessus. Des filaments irradiants transformés en sporocystes pluriloculaires se dissocient en libérant des aplanospores (flèches).

Fig. D. — Les filaments irradiants, plus grossis, montrent un état unisérié ou plurisérié suivant la région. Début de la mise en liberté des aplanospores (flèche) sur l'un des filaments.

Diagnose de *Giraudyopsis stellifer* nov. gen., nov. sp.

Thallo parvo, 300-400 μ *lato, pulvino applicato et filis exsertis constituto; filis ex pulvino ortis, usque ad* 200 μ *longis, primum, unica serie cellularum* (6-8 μ *latis*), *deinde plurimis et in sporocystibus pluriloculatis plus minusve mutatis. Sporis* 4-5 μ *latis, membranarum destructione liberatis, mobilitatis destitutis, stigmato præditis.*

Nous signalons également comme des formations rarement observées, la présence, dans certains cas, de sortes de massues pluricellulaires partant du disque basal et entremêlées avec les filaments dressés. Ces massues peuvent être arrondies au sommet et indépendantes, ou bien en continuité vers le haut avec un filament. Les massues, assez énigmatiques, semblent pleines et nous les avons vu tendre à se dissocier comme les sporocystes pluriloculaires normaux dont elles représentent sans doute une variante.

Ce *Giraudyopsis* après avoir été observé dans une culture originaire de Guéthary, s'est retrouvé en avril 1965 dans une culture d'algues venant de Roscoff. Nous avons pu en obtenir plusieurs générations successives sans constater de modifications. Nous ne pensons donc pas qu'il s'agisse d'un pléthysmothalle et c'est pourquoi nous nous sommes décidé à le décrire comme une Phéophycée autonome, mais, à tout prendre, il n'est nullement exclu qu'il puisse appartenir au cycle évolutif d'une Phéosporée inconnue. Ses caractères d'un type particulier en font un genre difficile à classer pour l'instant parmi les Phéosporées.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) P. Dangeard, *Le Botaniste*, 48, 1965, p. 45 et 65.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, 20, cours Pasteur, Bordeaux, Gironde.*)

ALGOLOGIE. — *Sur la structure et le développement de l'appareil reproducteur femelle de* Dilsea carnosa (*Schmidel*) *Kuntze et la position systématique du genre* Dilsea. Note (*) de M. **Jean-Jacques Bert**, présentée par M. Roger Heim.

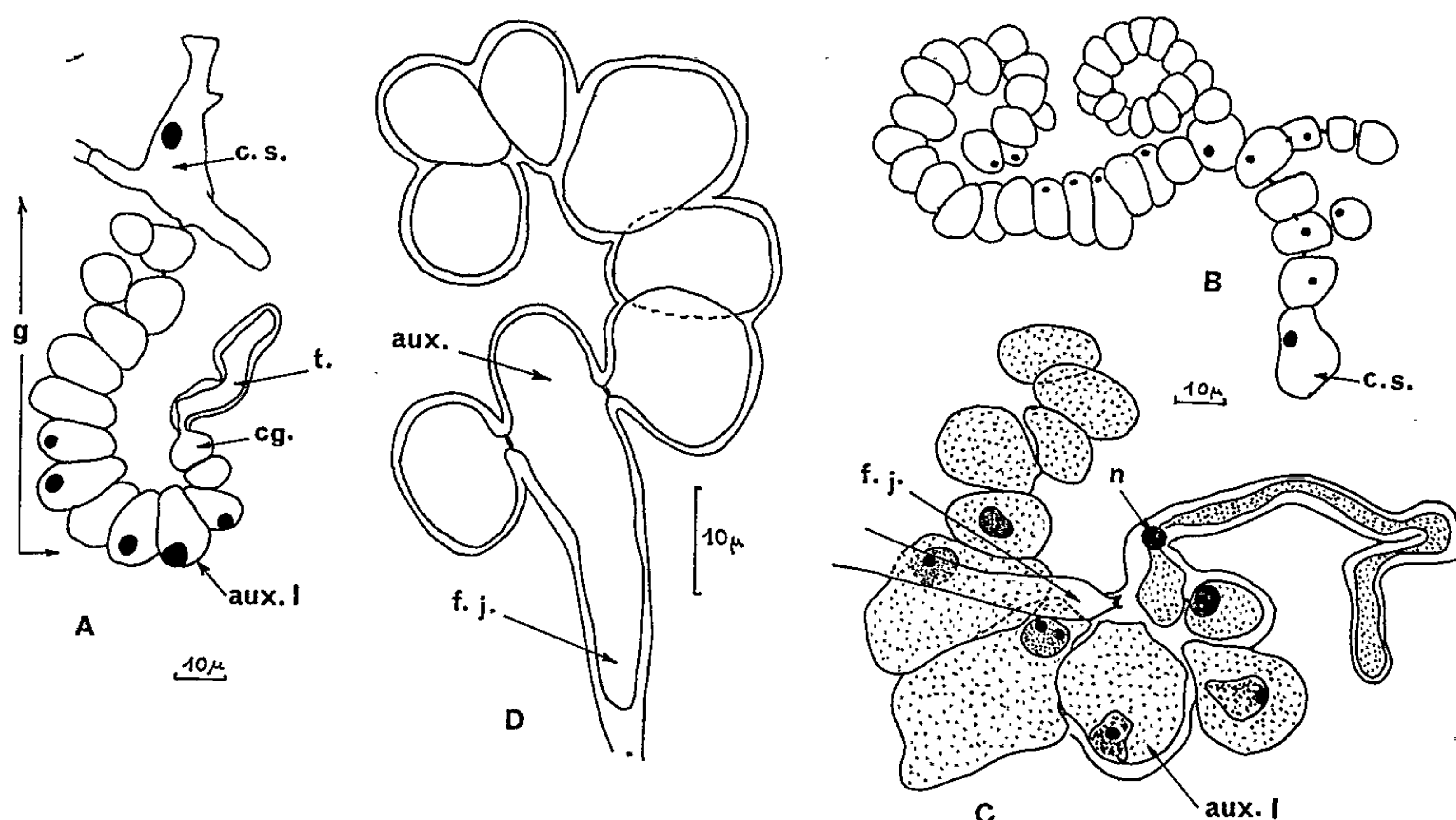
L'étude de la structure et du développement de l'appareil reproducteur femelle de *Dilsea carnosa* montre qu'ils correspondent à ce qu'on observe chez les Dumontiacées. Le thalle à structure multiaxiale de *Dilsea* oppose ce genre à d'autres genres de Dumontiacées. Nous proposons donc de créer la nouvelle famille des Dilséacées renfermant les genres *Dilsea* et *Neodilsea* à structure multiaxiale.

Nos connaissances sur l'appareil reproducteur femelle de *Dilsea carnosa* reposent essentiellement sur les observations fragmentaires de Rosenvinge ([3]). Il nous a été possible de reprendre cette étude sur du matériel provenant des côtes du Calvados. Les thalles femelles de *D. carnosa* portent des organes reproducteurs pendant la période hivernale, de décembre à février. L'appareil reproducteur femelle est constitué par deux sortes de rameaux spécialisés ou gonophores situés à la base du cortex. On doit ce terme de gonophore à J. Feldmann ([1]) qui désigne ainsi les rameaux adventifs distincts des rameaux latéraux par leur cytologie et portant, soit un rameau carpogonial (gonophores carpogoniaux), soit une cellule auxiliaire et pas de rameau carpogonial (gonophores auxiliaires). La présence de gonophores caractérise le grand ordre des Cryptonémiales. On trouve chez *D. carnosa* d'une part des gonophores carpogoniaux vermiformes, comprenant 10 à 12 cellules et portant à leur extrémité un rameau carpogonial tricellulaire, d'autre part des gonophores auxiliaires, le plus souvent ramifiés, ce qui les distingue des précédents, comprenant jusqu'à 30 cellules et qui portent la cellule auxiliaire. Ces deux types de gonophores sont indépendants et espacés chez *D. carnosa*, il n'y a donc pas de procarpe.

Une fois fécondé le carpogone émet un court bec en direction de la dernière cellule du gonophore carpogonial qui le porte, cette cellule doit être qualifiée de cellule auxiliaire primaire, bien que la fusion ne soit pas très nettement visible; la cellule auxiliaire primaire est donc la troisième cellule sous le carpogone. Dans le même temps le trichogyne se flétrit. La fusion entre ces deux cellules n'est pas très marquée et le filament de jonction partant de la base du carpogone ne montre pas de liaison bien nette avec l'une ou l'autre des cellules du gonophore carpogonial. Le filament se dirige vers une cellule auxiliaire portée par un gonophore auxiliaire. Cette cellule auxiliaire est en général la quatrième à partir de l'extrémité du gonophore, parfois la seconde. Lorsque le filament

fusionne avec elle, elle prend une forme en T caractéristique. A partir de cette cellule auxiliaire vont se développer les carpospores. Les carpospores forment une masse globuleuse située primitivement à la limite entre la moelle et le cortex, mais à la suite de leur multiplication elles finissent par envahir toute la moelle.

Des auteurs japonais ([2]) ont observé le développement de l'appareil femelle d'une espèce voisine *Neodilsea yendoana* Tokida, longtemps confondue avec *D. carnosa* ([4]) et se développant sur les côtes du Japon. Là encore la fusion n'est pas nettement visible entre le carpogone et la



A. Gonophore carpogonial. — B. Gonophore auxiliaire ramifié. — C. Départ du filament de jonction de la base du carpogone. — D. Fusion du filament de jonction et de la cellule auxiliaire. (c. s., cellule support; cg., carpogone; t., trichogyne; aux., cellule auxiliaire; aux. I, cellule auxiliaire primaire; f. j., filament de jonction; g., gonophore; n., noyau.)

cellule auxiliaire primaire, mais le filament de jonction semble bien partir de cette cellule qui est, là encore, la troisième cellule sous le carpogone.

Le développement de l'appareil reproducteur femelle de *D. carnosa* correspond tout à fait à ce qu'on observe chez les Dumontiacées. Mais *Dilsea* s'oppose à certains genres de cette famille par d'autres caractères. Ainsi la structure du thalle est multiaxiale chez *Dilsea* alors qu'elle est uniaxiale avec pleuridies typiques non corticantes chez *Dudresnaya* et uniaxiale avec cortex pleuridien tubuleux distant de l'axe chez *Dumontia*. De plus, les tétrasporocystes sont à division cruciée chez *Dilsea* et *Dumontia* et à division zonée chez *Dudresnaya*.

Ces différences importantes nous ont amené à penser que la famille des Dumontiacées n'était pas homogène et qu'il était nécessaire de

regrouper les genres voisins *Dilsea* et *Neodilsea* dans une même famille que nous proposons de nommer Dilseacées ([5]). Très proche de celle des Dumontiacées en ce qui concerne la structure et le développement de l'appareil femelle, cette nouvelle famille s'en distingue par le fait que ses représentants ont un thalle à structure multiaxiale.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

([1]) J. FELDMANN, *Recent advances in Botany*, Toronto, 1, 1961, p. 211-215.

([2]) H. MIKAMI, *Bull. Jap. Soc. Phyc.*, 5, 1957, p. 14-20.

([3]) L. K. ROSENVINGE, *Dansk. Vidensk. Selsk. Skrift.*, 7, n° 2, 1917, p. 155-283.

([4]) J. TOKIDA, *Botanical magaz.*, 57, n° 874, 1942, p. 93-97.

([5]) En voici la diagnose. *Dilseaceæ* nov. fam. Cryptonemialium.

A familia Dumontiacearum, quæ organis fœminæis et structura gonimoblasti congruit, structura frondis multiaxialis in lamina expansa differt. Tetrasporocysta in strato corticale immersa cruciatum divisa.

Genus typicum : *Dilsea* Stackhouse.

(*Laboratoire d'Algologie,*
Faculté des Sciences, Caen, Calvados.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Application de la méthode de Baker à la mise en évidence des phospholipides et du chondriome dans quelques tissus végétaux.* Note (*) de Mme **Yvette Czaninski**, présentée par M. Roger Buvat.

Outre les globules lipidiques, la réaction de Baker permet de mettre en évidence le chondriome, que l'emploi de cette technique n'altère pas morphologiquement. Toutefois, il est nécessaire de distinguer les granulations phospholipidiques des mitochondries en comparant des coupes colorées à l'hématéine acide avec d'autres, traitées par la méthode de Regaud, et ceci, qu'on cherche à déceler le chondriome ou les phospholipides.

Les travaux de Baker (1) sur la caractérisation histochimique des lipides ont montré que le test à l'hématéine acide « donne une réaction positive avec les mitochondries ». Dans son article, l'auteur précise les tissus animaux sur lesquels il obtint des résultats positifs. En général, cette particularité n'est pas mentionnée dans les traités d'histochimie classiques [Jensen (2), Pearse (4)]; néanmoins, Lison (3) indique : « le test de Baker a donné des résultats fortement positifs, notamment au niveau d'un certain nombre de formations mitochondriales ».

Des recherches histochimiques, entreprises pour caractériser les lipides du bois de Robinier (*Robinia pseudo acacia*), ont de plus mis en évidence un chondriome très bien coloré par la méthode de Baker. Ces expériences ont porté sur des échantillons prélevés au printemps sur des rameaux âgés de trois ans. Afin de confirmer ces résultats, la même technique a été employée sur les cellules de l'épiderme interne de l'écaille du bulbe d'Oignon (*Allium cepa*) : dans ce cas également, l'hématéine acide a donné une réaction positive avec le chondriome. Dans les deux exemples, celui-ci présente, outre des mitochondries et des bâtonnets, des chondriocontes caractéristiques qu'on ne peut confondre avec des globules lipidiques.

Les fixations ont été faites au formol-calcium de Baker : le fixateur ayant un pH acide, voisin de 5, fut neutralisé par une solution de soude, de façon à présenter un pH neutre ou même basique (pH 9), et employé en présence de carbonate de calcium. Quelle que soit la valeur du pH, de 4,8 à 9, on n'observe pas de décollement membranaire au moment de la fixation — du moins dans l'épiderme d'Oignon — mais le cytoplasme paraît altéré lorsque le pH est acide. Il est nécessaire d'utiliser le formol-calcium : l'emploi du formol neutre à 7 % provoque de nombreux décollements membranaires et le chondriome, peu coloré, est difficile à observer, même sur des coupes montées au sirop d'Apathy.

Après postchromisation selon Baker, coupe à congélation et coloration à l'hématéine acide, une partie des coupes de bois de Robinier a été

montée au sirop d'Apathy et l'autre partie au baume de Canada, ce qui implique la déshydratation par trois bains d'alcool absolu et une succession de trois bains de toluène. Dans ces deux cas, le chondriome est coloré en gris foncé. Cependant, lorsque les coupes sont montées au baume de Canada, la coloration du cytoplasme s'atténue fortement, et les inclusions lipidiques ne sont plus observables : le chondriome apparaît alors très nettement (*fig.* 1 *a*). Son aspect est semblable à celui observé sur des échantillons traités par la technique de Regaud, fixés 24 h, coupés par congélation, colorés par l'hématoxyline ferrique et différenciés par l'alun (*fig.* 1 *b*). *La méthode de Baker n'entraîne pas d'altérations morphologiques du chondriome :* les formes caractéristiques des chondriocontes sont semblables avec les deux techniques.

Des faits identiques ont été observés sur l'épiderme d'*Allium* prélevé par arrachement et monté *in toto.* On peut même constater que la technique de Baker (*fig.* 2 *a*) donne de *meilleurs résultats* dans ce cas que celle de Regaud (*fig.* 2 *b*).

La contre-épreuve qui consiste en une extraction à la pyridine faite sur des pièces fixées par le formol ou par le formol-calcium élimine à la fois les lipides et le chondriome.

L'intérêt de la réaction de Baker est indiscutable pour la mise en évidence du chondriome si la technique de Regaud n'est pas satisfaisante, en particulier lorsque les cellules ont un cytoplasme très dense ou très amylifère. Dans les coupes colorées par l'hématéine acide, puis montées au baume de Canada, seul le chondriome reste fortement coloré, alors que la technique de Regaud intéresse souvent diverses inclusions cellulaires. De plus, il est quelquefois difficile d'obtenir une différenciation correcte des coupes à congélation dont l'épaisseur n'est pas constante. Cet inconvénient ne se produit pas avec le procédé de Baker.

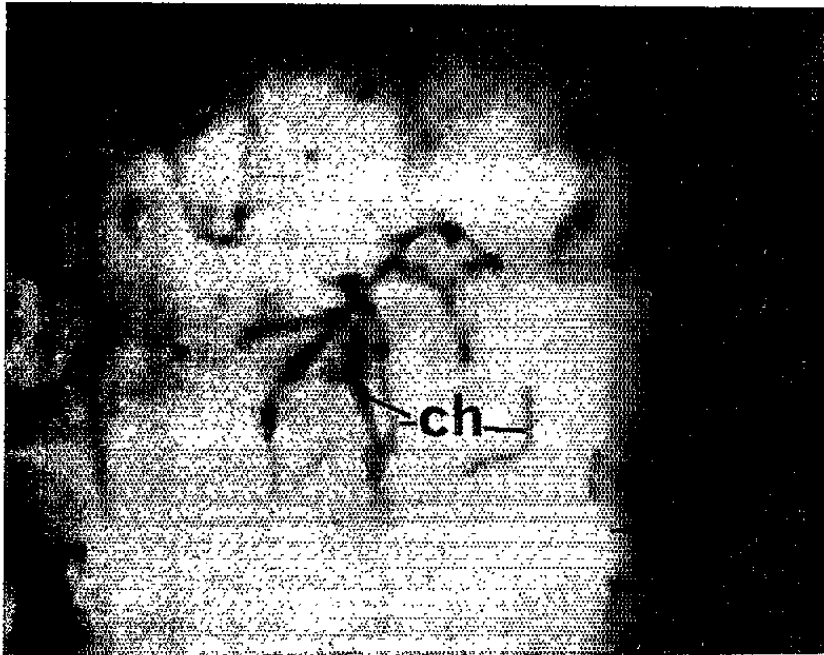
D'autre part, la réaction de Baker colorant également les granulations phospholipidiques et les phospholipides liés au chondriome, il est nécessaire de faire non seulement une coloration générale des lipides au noir Soudan B et l'extraction à la pyridine, comme le recommande Baker [1],

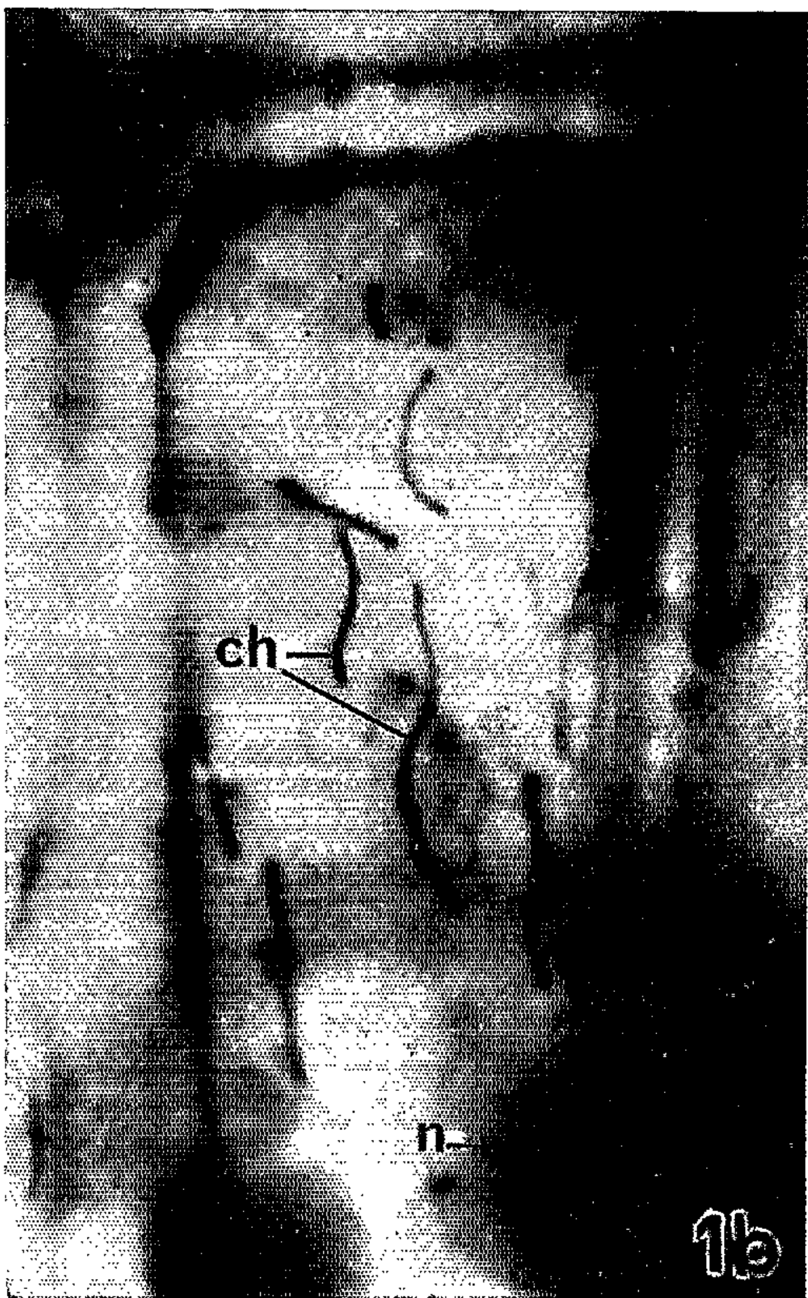
EXPLICATION DES FIGURES.

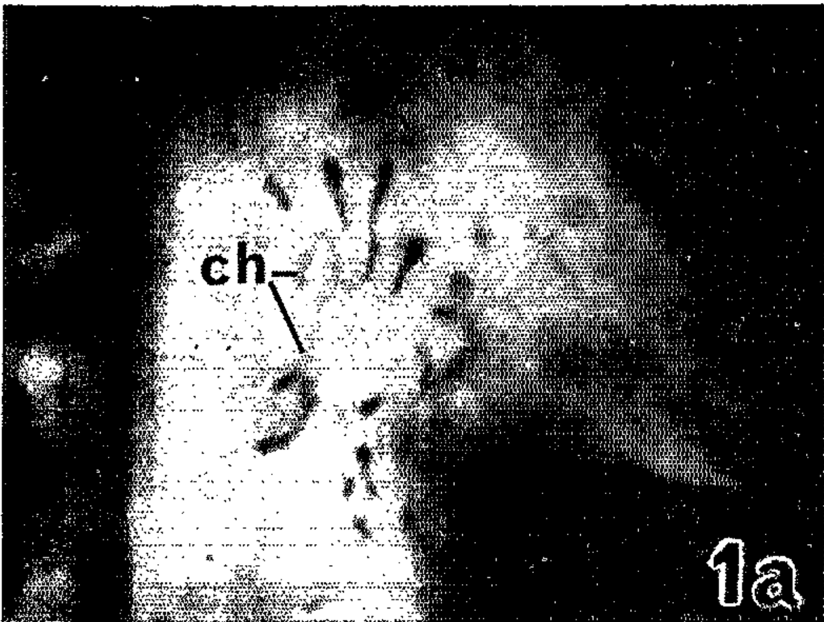
Pièces déshydratées et montées au baume de Canada.
m, mitochondrie; *ch*, chondrioconte; *n*, noyau; *p*, plaste.

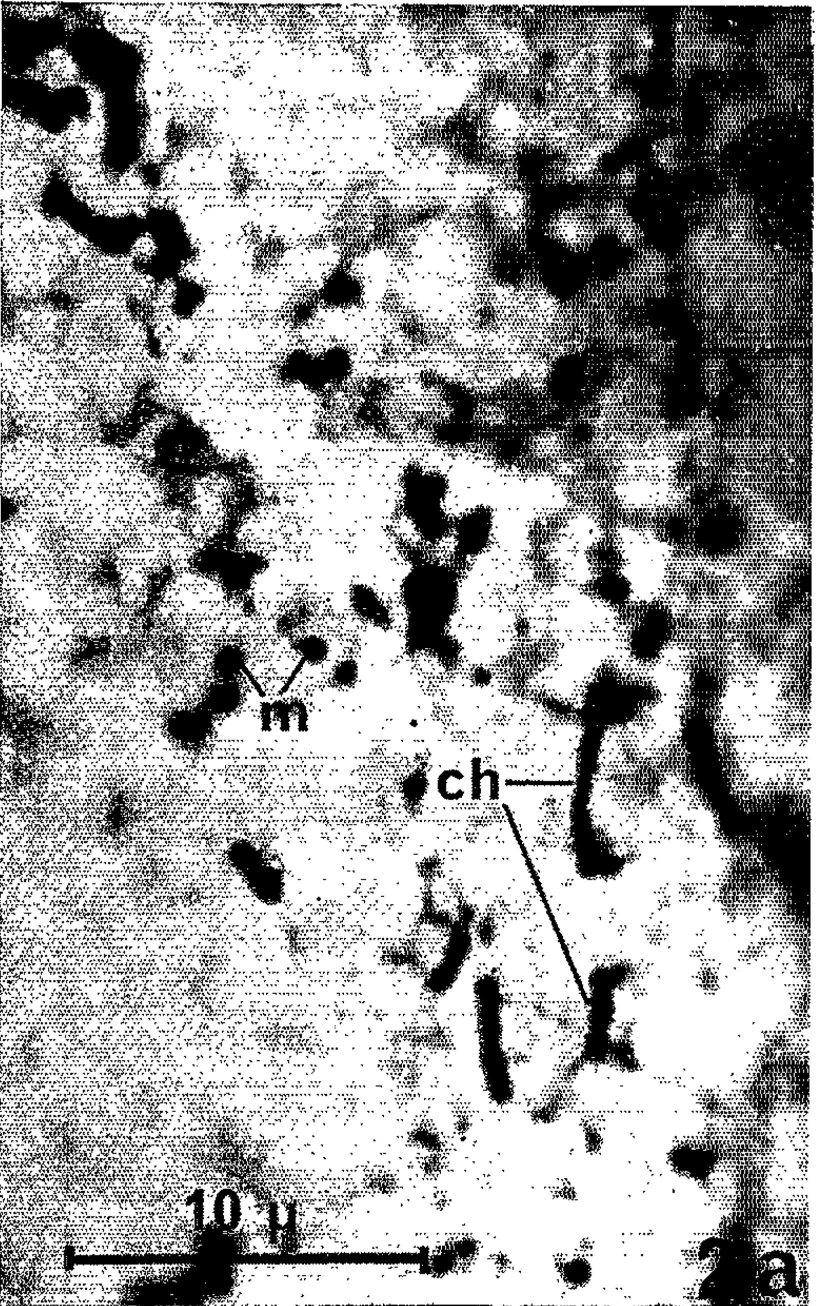
Fig. 1. — Xylème de Robinier. Coupes obtenues par congélation.
(*a*) 26 avril 1965. Formol-calcium-hématéine acide. (Technique de Baker.)
(*b*) 6 mai 1963. Regaud-hématoxyline ferrique.

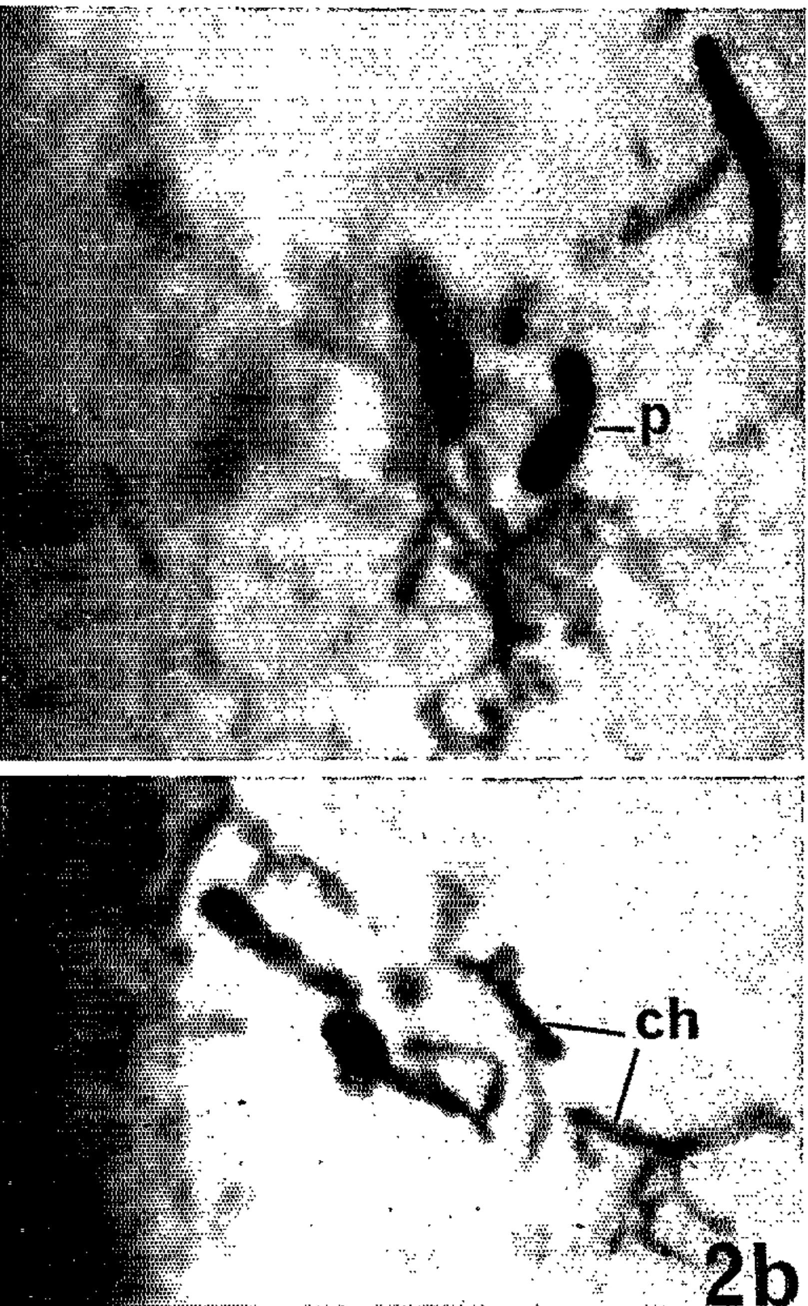
Fig. 2. — Épiderme interne de l'écaille du bulbe d'Oignon prélevé par arrachement.
(*a*) Formol-calcium-hématéine acide. (Technique de Baker.)
(*b*) Regaud-hématoxyline ferrique.


ch


ch
n
1b


ch
1a


m
ch
10 μ


p
ch
2b

mais aussi une coloration spécifique du chondriome par la méthode de Regaud afin de séparer les phospholipides mitochondriaux des globules phospholipidiques.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) J. R. BAKER, *Quart. J. Micr. Sc.*, 87, 1946, p. 441-471.
(2) W. A. JENSEN, *Botanical Histochemistry*, W. H. Freemann and C°, San Francisco et Londres, 1962.
(3) L. LISON, *Histochimie et Cytochimie animales*, 3e éd., Gauthiers-Villars, Paris, 1960.
(4) A. G. PEARSE, *Histochemistry*, 2e éd., Churchill L. T. D., London, 1960.

(*École Normale Supérieure, Laboratoire de Botanique, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un indice de stabilité de la catalase, utilisable comme critère de sélection pour la tolérance à la sécheresse des Cotonniers.* Note (*) de M. **Jorge Bravo Vieira-Da-Silva**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Une étude portant sur divers *Gossypium* a montré que l'activité de la catalase varie avec la force de succion des tissus foliaires. Ces résultats expérimentaux ont permis d'introduire la notion d'indice de stabilité de la catalase pour la caractérisation différentielle des lignées de Cotonnier tolérantes à la sécheresse.

Les critères de tolérance à la sécheresse consistent, presque toujours, en mesures d'un minimum létal (4).

Ces mesures, si intéressantes qu'elles soient du point de vue écologique et du point de vue de la comparaison entre plantes adaptées à des conditions extrêmes, le sont beaucoup moins quand il s'agit de plantes cultivées, pour lesquelles c'est généralement le comportement à des conditions de sécheresse non létales qui est important.

Ainsi, comme Asana (1) l'avait déjà rappelé, des critères simples sont nécessaires pour comparer un grand nombre de variétés du point de vue de la tolérance à la sécheresse, surtout dans les programmes de sélection.

L'activité de certaines enzymes peut servir pour caractériser la réaction de la plante à la sécheresse. Selon Farkas et Rajhathy (2) l'activité de la catalase s'accroît et celle de la peroxydase diminue dans les plants de Tomate à mesure que le déficit en eau s'accentue.

Sisakian (5) avait déjà trouvé que, dans les feuilles en cours de flétrissement, l'activité de la peroxydase diminue chez les espèces sensibles à la sécheresse, tandis qu'il n'y a pas de modification notable chez les espèces résistantes.

Dans la présente étude l'activité de la catalase a été choisie comme test de la réaction des tissus foliaires à la perte d'eau.

Slatyer (1) a établi que, pour le Cotonnier, dans les essais qu'il a réalisés, la valeur de la force de succion des feuilles pour le point de flétrissement était de 34 atm. Nous avons retenu cette valeur comme point critique.

Dix espèces et variétés de Cotonniers ont été comparées. Pour chacune 30 disques de feuilles de 0,8 cm de diamètre furent mis en équilibre avec une solution de saccharose M, en les faisant flotter sur la solution avec la surface abaxiale vers le haut, pendant 20 h, ce qui avait pour effet de développer dans les tissus une force de succion de 34,6 atm (à 20°C), très proche de celle obtenue par Slatyer (6) pour le point de flétrissement du Cotonnier.

Pour chaque variété, 30 disques témoins furent aussi mis en équilibre avec de l'eau distillée pendant le même temps, ce qui les ramenait à une turgescence maximale.

Par ce procédé les échantillons correspondaient à une même surface foliaire, indépendante de leur poids frais après le traitement.

L'activité de la catalase a été mesurée volumétriquement par une modification du procédé utilisé par Heinicke [3].

Les homogénats de tissus foliaires étaient amenés à 10 ml de volume final, soit avec du saccharose M, soit avec de l'eau distillée, pour les disques qui avaient flotté, respectivement, sur du saccharose M ou sur de l'eau distillée.

Dans le tableau sont présentées les valeurs du temps, en secondes, nécessaires pour libérer 2,5 ml d'oxygène, avec 2 ml d'homogénat (pour la race *Marie Galante*, 1 ml seulement d'homogénat a été utilisé).

Activité de la Catalase en fonction de la force de succion des feuilles. Indice de stabilité.

	Moyenne du temps en secondes pour la libération de 2,5 ml d'oxygène.		Moyenne de l'indice de stabilité de la catalase.
	Eau.	Saccharose M.	
G. hirsutum cultivar Allen	23,0	5,8	0,25
G. barbadense cultivar Mono	38,5	36,5	0,95
Triple hybride ATH.555.7	20,0	8,0	0,40
Triple hybride HAR.444.2	11,5	12,0	1,06
G. hirsutum race *Marie Galante* (*)	21,5	9,2	0,43
G. hirsutum race *punctatum*	6,0	3,5	0,60
G. Thurberi	13,0	6,5	0,50
G. Raimondi	451,5	417,5	0,92
G. herbaceum Ispahan	318,5	173,0	0,54
G. arboreum	87,0	74,0	0,85
Moyenne			$\bar{x}$ = 0,65 ; ± 0,16 ; ± 0,21
Différence significative minimale	P = 0,05 ; P = 0,01		

(*) 1 ml d'homogénat.

En divisant les valeurs individuelles correspondant au saccharose par celles correspondant à la turgescence maximale, on obtient ce que nous appelons ici l'*indice de stabilité de la catalase*.

L'analyse statistique montre que le cultivar *Allen* de *G. hirsutum*, le triple hybride ATH. 555.7 et la race *Marie Galante* ont un indice de stabilité significativement (P = 0,01) inférieur à la moyenne. En même temps le cultivar *Mono* de *G. bardabense*, le triple hybride HAR. 444.2 et *G. Raimondii* ont un indice supérieur à la moyenne à la probabilité P=0,01, et *G. arboreum* a un indice aussi significativement supérieur, mais à la probabilité P = 0,05.

L'indice du triple hybride ATH. 555.7, originaire de l'espèce sauvage américaine *G. Thurberi*, est très proche de l'indice de celle-ci.

Il en est de même avec HAR. 444.2 et son progéniteur *G. Raimondii*.

On rencontre ainsi, dans ces hybrides, les caractéristiques des espèces sauvages qui sont intervenues dans le croisement.

Ce critère de stabilité de la catalase, ici proposé, est d'une extrême simplicité. Il ne nécessite qu'un matériel très rudimentaire et permet de sélectionner, en combinaison avec d'autres critères, notamment celui du contrôle de la transpiration, et avec l'étude du développement radiculaire, les descendances de croisements de *Gossypium*, du point de vue des caractéristiques physiologiques de résitance à la sécheresse.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) R. D. Asana, in *Environmental Control of Plant Growth*, éd. par L. T. Evans, Academic Press, New-York, 1963, p. 364.

(2) G. L. Farkas et T. Rajhathy, *Planta*, 45, 1955, p. 535-548.

(3) J. E. Heinicke, *Cor. Univ. Agr. Expt. Sta. Mem.*, n° 62, 1923.

(4) J. Levitt, in *Environmental Control of Plant Growth*, éd. par L. T. Evans, Academic Press, New-York, 1963, p. 351-363.

(5) N. M. Sisakian, *The biochemical character of drought-resistant plants*, Moscou, Leningrad, 1940 (en russe).

(6) R. O. Slatyer, *Aust. J. Biol. Sc.*, 10, 1957, p. 320-336.

(*Centre ORSTOM, Adiopodoumé, Rép. Côte-d'Ivoire,*
et *ORSTOM, 72, route d'Aulnay, Bondy, Seine.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des glucides au cours du flétrissement et de la réhydratation de tissus foliaires du* Pelargonium zonale *L.* Note (*) de MM. **Jean Deutsch** et **Georges Carlier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le flétrissement rapide provoque une augmentation de teneur en glucides solubles non réducteurs. Cette augmentation n'apparaît pas lorsque le flétrissement est lent ou lorsque la teneur initiale en amidon est faible. La réhydratation provoque le phénomène inverse.

L'influence du flétrissement sur le métabolisme glucidique des tissus foliaires, mise en évidence dès 1921 par Molisch [4], a été confirmée par plusieurs travaux dont le plus récent est dû à Wassink [8]. Par contre, l'influence de la réhydratation n'était pas nette [Horn [2]]. De plus, aucun auteur, à notre connaissance, n'avait tenté de suivre l'évolution des glucides *au cours* du flétrissement et de la réhydratation, en la rapprochant des variations de teneur en eau des tissus; seul Schmetz [6] avait comparé plusieurs lots flétris dans des conditions différentes.

Méthodes. — Le flétrissement a été provoqué de façon graduelle et reproductible en plaçant des disques découpés dans des feuilles dans des boîtes de Roux, en air renouvelé d'humidité relative constante et déterminée (100, 85, 70 et 10 %), circulant à un débit de 5 l/h; on a opéré à l'obscurité et à température constante (20°C) pour éviter l'incidence d'autres phénomènes physiologiques. La réhydratation a été réalisée sur des disques ayant subi un flétrissement en air à 70 % d'humidité relative : les disques ont été mis à flotter sur de l'eau distillée, en atmosphère saturée d'eau.

Les variations de teneur en eau ont été déterminées par pesée. On a dosé par la méthode de Nelson [5] les sucres réducteurs libres, puis libérés par hydrolyse sulfurique.

L'amidon a été extrait par l'acide perchlorique et dosé à l'anthrone d'après Mc Cready et coll. [3].

Matériel. — Un essai préliminaire a été réalisé sur cinq espèces : *Phaseolus vulgaris* L., *Solanum Dulcamara* L., *Tropæolum majus* L., *Ricinus communis* L., *Pelargonium zonale* L. Par la suite, on a choisi le *P. zonale* comme l'espèce la plus favorable.

Résultats. — L'essai destiné au choix du matériel nous a montré, pour toutes les espèces étudiées, que le flétrissement provoque une augmentation de teneur en glucides solubles non réducteurs. Ces résultats ont été confirmés et précisés au cours des expériences suivantes sur *Pelargonium zonale.*

Pendant la durée des expériences (*fig.* 1) les témoins maintenus turgescents ne présentent pas de variation importante de teneur en glucides solubles. Au contraire, dans les tissus dont la perte d'eau est rapide (en air à 70 et 10 % d'humidité relative), on remarque une augmentation régulière de la teneur en glucides solubles non réducteurs, d'autant plus importante que le flétrissement est plus rapide; la teneur en glucides réducteurs diminue faiblement au début du flétrissement, puis reste

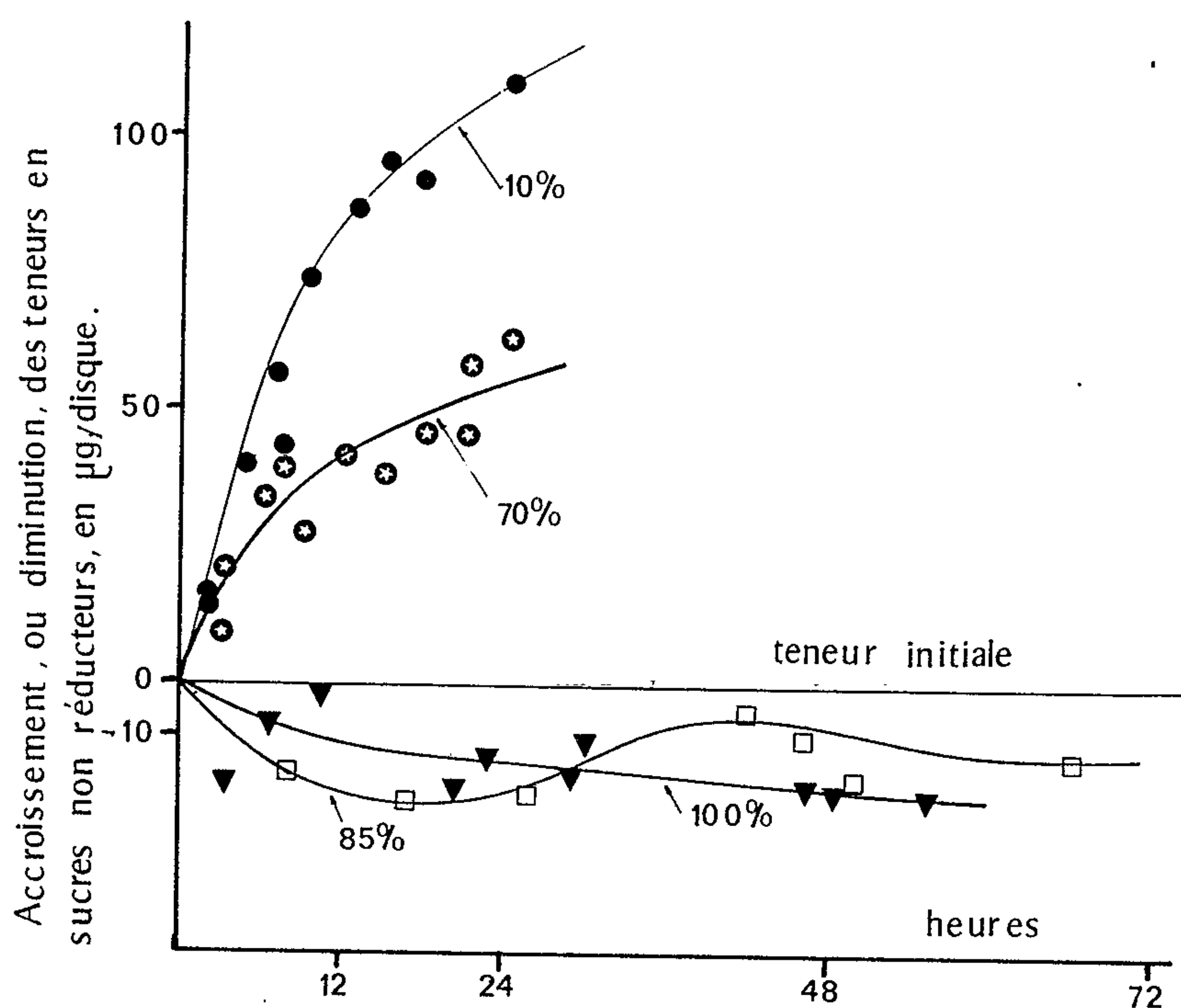


Fig. 1. — *Flétrissement :* Variations des teneurs en sucres non réducteurs; 10 et 70 % d'humidité relative : flétrissement rapide; 85 % d'humidité relative : flétrissement lent; 100 % d'humidité relative : témoins turgescents.

constante. Ces phénomènes n'apparaissent pas lorsque le flétrissement est lent (en air à 85 % d'humidité relative). Dans tous les cas, on observe une baisse importante de la teneur en amidon.

Des disques découpés dans des feuilles à teneur élevée en amidon, ou au contraire appauvries en amidon par un séjour préalable à l'obscurité, ont été placés dans les mêmes conditions de flétrissement rapide. Les phénomènes précédemment décrits (baisse de teneur en amidon, augmentation de teneur en glucides solubles non réducteurs) se poursuivent pendant 24 h, lorsque la teneur initiale en amidon est élevée; ils n'apparaissent que dans les trois premières heures et sont notablement réduits, lorsque la teneur en amidon est faible.

Au cours de la réhydratation (*fig.* 2), on assiste à une inversion des phénomènes : la teneur en glucides solubles non réducteurs diminue exponentiellement, tandis que la quantité d'eau absorbée croît exponentiellement en fonction du temps; la teneur en glucides réducteurs ne varie pas, mais la teneur en amidon augmente au début de la réhydratation.

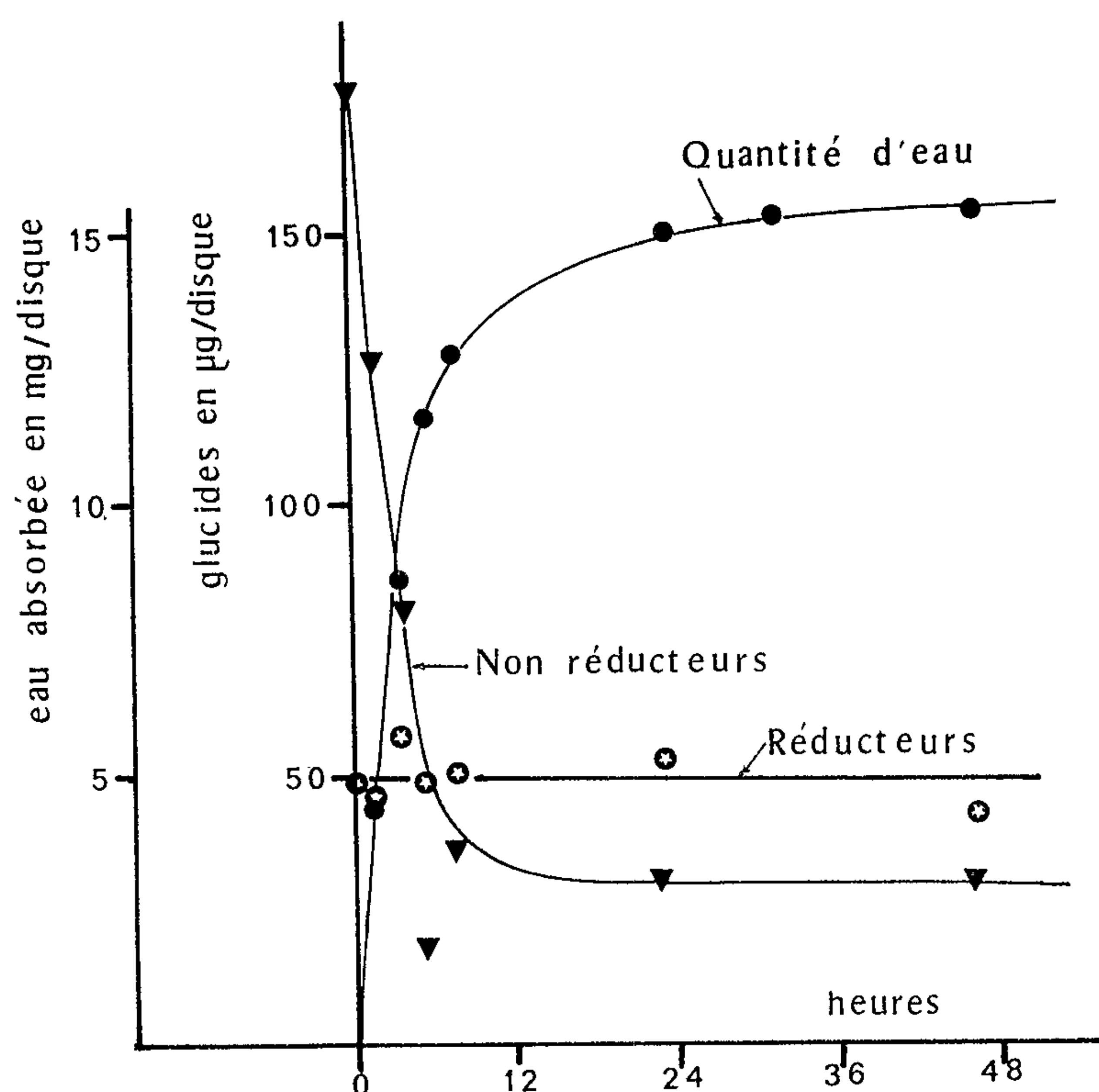


Fig. 2. — *Réhydratation :* Variations de la quantité d'eau absorbée et des teneurs en glucides solubles réducteurs et non réducteurs au cours du temps.

Conclusion. — On a montré que le métabolisme glucidique des tissus foliaires est influencé non seulement par la teneur en eau des tissus, mais aussi par sa *vitesse* de variation.

D'autre part, les variations de teneur en glucides solubles non réducteurs sont liées à la teneur en amidon. Ce résultat donne un argument en faveur du schéma proposé par Ahrns ([1]) suivant lequel l'augmentation de teneur en saccharose serait due, directement ou indirectement, à une hydrolyse de l'amidon, et inversement; il s'oppose à l'hypothèse d'une condensation des hexoses proposée par Schroeder et Herrmann ([7]).

Enfin nous pouvons penser, d'après les résultats de notre essai préliminaire, que les phénomènes observés chez *P. zonale* se rencontrent dans les tissus foliaires à réserves amylacées d'autres espèces végétales.

(*) Séance du 27 septembre 1965.
(1) W. AHRNS, *Bot. Arch.*, 5, 1924, p. 234-259.
(2) T. HORN, *Bot. Arch.*, 3, 1923, p. 137-173.
(3) R. M. MC CREADY, J. GUGGOLZ, V. SILVIERA et H. S. OWENS, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 1156-1158.
(4) H. MOLISCH, *Ber. deutsch. bot. Ges.*, 39, 1921, p. 339-344.
(5) N. NELSON, *J. Biol. Chem.*, 107, 1944, p. 15-34.
(6) L. SCHMETZ, *Bot. Arch.*, 10, 1925, p. 16-33.
(7) H. SCHROEDER et F. HERRMANN, *Bioch. Z.*, 235, 1931, p. 407-424.
(8) E. C. WASSINK, *Acta Bot. neerl.*, 2, n° 3, 1953, p. 328-348.

*(Laboratoire de Biologie végétale, C. N. R. S.,
4 ter, route des Gardes, Bellevue, Seine-et-Oise.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Un matériel biologique intéressant pour étudier la biosynthèse des acides gras insaturés : le parenchyme de pomme* (Pirus malus *L.*). Note (*) de M. **Paul Mazliak**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Il est possible de suivre la biosynthèse des acides gras dans le parenchyme de pomme, à partir d'acétate-1-^{14}C, de malonate-1-^{14}C ou de glucose-U-^{14}C. Le métabolite radioactif fourni est très rapidement incorporé dans l'*acide oléique*. L'activité spécifique de l'*acide linoléique* égale celle de l'*acide oléique* au bout de 8 h. L'*acide linolénique* et les *acides saturés* sont synthétisés beaucoup moins activement que les acides précédents dans le tissu étudié.

La biosynthèse des acides gras a été étudiée principalement dans les tissus animaux ([1]) et chez les microorganismes ([2]). Peu de travaux portent sur les tissus des plantes supérieures [([3]), ([4]), ([5])]. Ces végétaux possèdent pourtant la propriété remarquable de synthétiser en grande quantité les acides gras polyinsaturés (*linoléique* et *linolénique*) dont on ignore totalement le mode de formation *in vivo*.

Le parenchyme du péricarpe des pommes est un tissu intéressant pour étudier la biosynthèse de ces acides gras insaturés. L'analyse des acides gras de ce tissu par chromatographie en phase gazeuse ou sur couche mince de silice-nitrate d'argent ([6]) révèle qu'il s'y trouve un échantillonnage intéressant d'acides saturés et insaturés. Les acides majeurs sont en effet les acides *palmitique* (31 %), *stéarique* (4,5 %), *oléique* (4 à 8 %), *linoléique* (53 %) et *linolénique* (7 %) (pourcentages exprimés en fonction des acides gras totaux). De nombreuses expériences sur des péricarpes de fruits adultes, cueillis verts et placés en survie à 0°C au laboratoire, nous ont montré que le parenchyme de pomme avait une composition en acides gras bien constante à l'intérieur d'un même fruit et d'un fruit à un autre.

Lorsque 6 g de parenchyme prélevés dans la partie médiane du péricarpe sont incubés, à 25°C, pendant différentes durées, dans 2 ml d'une solution de Heller ([7]), glucosée à 6 % et contenant de plus de l'acétate de manganèse (0,1 mmole), de l'ATP (0,1 mmole) et 10 μCi d'un des trois métabolites suivants : acétate-1-^{14}C, malonate-1-^{14}C ou glucose-U-^{14}C, les acides gras du tissu incorporent le carbone marqué fourni. Les acides marqués, séparés par chromatographie en phase gazeuse, sont collectés à la sortie de la colonne sur des cristaux d'anthracène, et la radioactivité incorporée dans chaque acide est mesurée dans un compteur à scintillation selon la méthode de Pascaud ([8]).

La figure 1 montre que le carbone marqué de l'acétate-1-^{14}C est incorporé dans les acides gras environ 5 fois plus activement que celui du malonate-1-^{14}C et 10 fois plus activement que celui du glucose-U-^{14}C.

L'incorporation se produit, pour les trois métabolites, aussi bien dans les acides saturés que dans les acides insaturés du tissu.

La figure 2 montre que l'*acide oléique* ($C_{18:1}$) est très rapidement synthétisé. Cet acide incorpore en effet, après des temps d'incubation courts (15 à 60 mn), jusqu'à 40 % de la radioactivité totale des acides gras. Cet acide ne semble dériver, d'après les courbes obtenues, d'aucun des autres acides gras présents dans le tissu. En particulier l'acide *stéarique* (acide saturé de même longueur de chaîne) ne présente jamais une activité spécifique supérieure — ni même comparable — à celle de l'acide *oléique*.

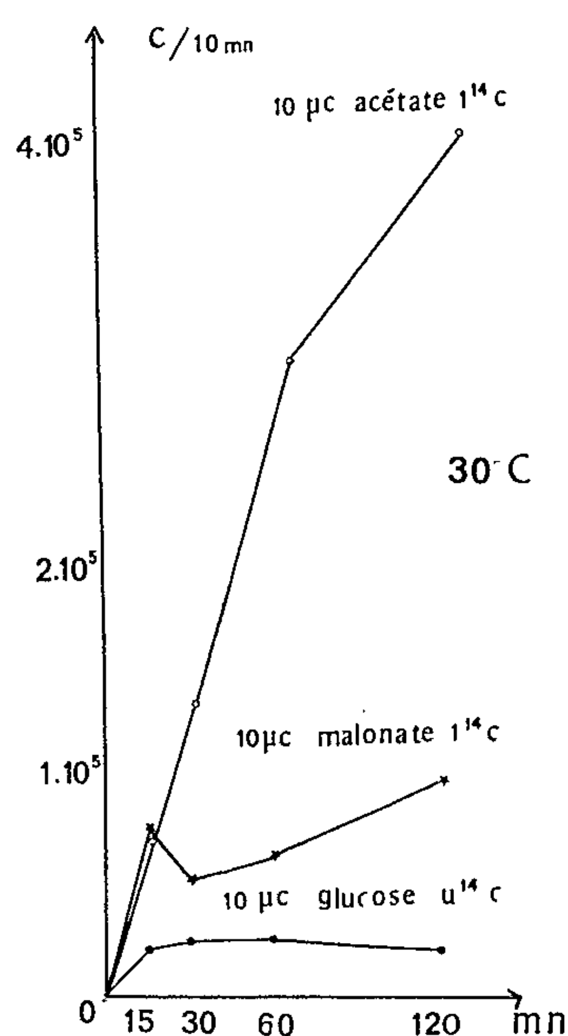
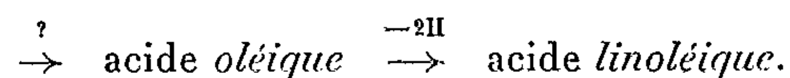


Fig. 1. — Incorporation de divers métabolites radioactifs dans les acides gras de 6 g de parenchyme, en fonction du temps d'incubation.

Après 8 h d'incubation, l'activité spécifique de l'acide *linoléique* ($C_{18:2}$) rattrape celle de l'acide *oléique*. Les variations d'activité spécifique de ces deux acides en fonction du temps s'accordent bien avec l'hypothèse d'une relation de précurseur à produit entre ces deux corps. La relation suivante est donc probable dans le parenchyme :



$$\xrightarrow{?} \text{acide } \textit{oléique} \xrightarrow{-2H} \text{acide } \textit{linoléique}.$$

Les enzymes permettant les réactions de cette voie de biosynthèse particulière exigent des conditions aérobies pour fonctionner normalement. Diverses expériences nous ont en effet montré qu'en l'absence d'oxygène, toutes les synthèses d'acides gras sont diminuées dans le parenchyme. *C'est cependant la formation des acides gras insaturés qui est la plus affectée par les conditions d'expérience anaérobies :* lorsqu'on fournit au parenchyme,

dans ces conditions, de l'acétate-1-^{14}C, le pourcentage de la radioactivité totale incorporé dans les acides *oléique* et *linoléique* tombe de 70 %, en présence d'oxygène, à 20 % en atmosphère d'azote.

Le troisième acide insaturé du tissu, l'acide *linolénique* ($C_{18:3}$) reste constamment relativement peu marqué. Les courbes obtenues n'invitent pas à rattacher la biosynthèse de cet acide à la voie précédemment esquissée.

Enfin, les acides saturés *palmitique* et *stéarique* n'incorporent jamais plus de 12 à 15 % de la radioactivité totale des acides gras du tissu, quelles

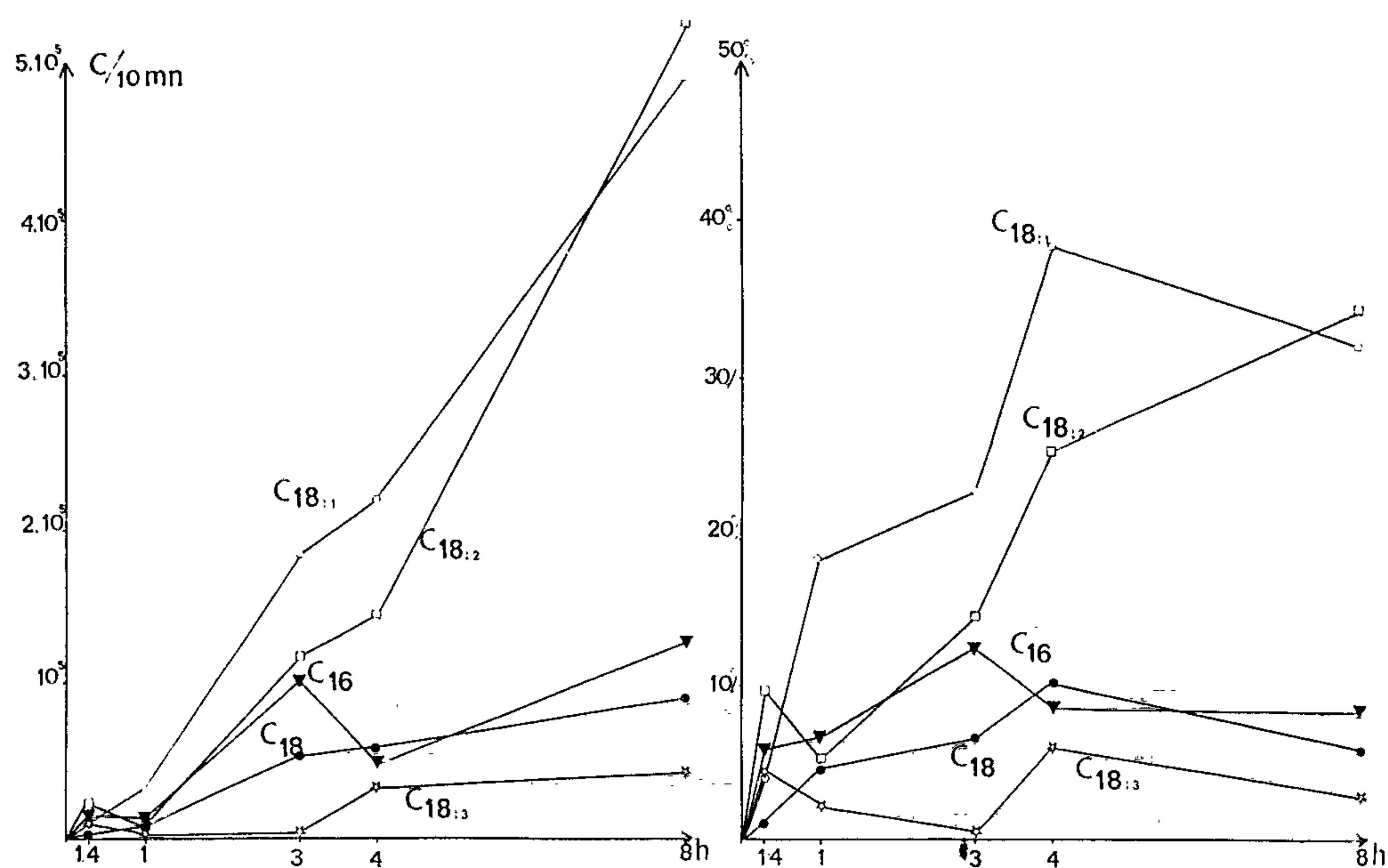
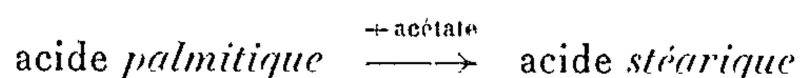


Fig. 2. — Incorporation d'acétate-1-^{14}C dans les acides gras principaux de 6 g de parenchyme.
A droite, variation en fonction du temps des pourcentages de la radioactivité totale des acides retrouvés dans les acides gras principaux.
A gauche, variation en fonction du temps des activités spécifiques des principaux acides de 6 g de tissu.

que soient les conditions et les durées d'expérience. Des conditions d'incubation anaérobies ne semblent pas affecter particulièrement la synthèse de ces acides. Ces résultats invitent à réserver pour ces acides saturés une voie de biosynthèse différente de celle aboutissant aux acides gras insaturés. Les variations d'activité spécifique en fonction du temps suggèrent que la formation de l'acide *stéarique* résulte de l'élongation de l'acide *palmitique* selon la réaction



En conclusion, les expériences de marquage des acides gras du parenchyme de pomme suggèrent trois voies principales pour la biosynthèse

des acides gras de ce tissu : à partir de l'acétate, une première voie aboutirait à la formation de l'acide *oléique*, qui pourrait donner, par déshydrogénation, de l'acide *linoléique*; une deuxième voie aboutirait à la formation de l'acide *palmitique* qui pourrait donner par élongation de l'acide *stéarique*; une voie indépendante aboutirait à la formation de l'acide *linolénique*. Des recherches sont en cours pour établir si les voies de synthèse esquissées ici se déroulent dans les mêmes organites cellulaires, ou au contraire en des points différents des cellules du parenchyme, et pour élucider les étapes intermédiaires de la synthèse des acides gras insaturés. Pour ces recherches, le parenchyme de pomme se révèle un matériel biologique intéressant, à la fois par la variété de sa composition en acides gras et par le grand pouvoir de synthèse des acides insaturés qu'on peut y constater.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) S. J. Wakil, *J. Lipid Res.*, 21, 1961, p. 1-24.
(2) P. R. Vagelos, *Ann. Rev. Bioch.*, 33, 1964, p. 139-172.
(3) S. F. Yang et P. K. Stumpf, *Bioch. Bioph. Acta*, 98, 1965, p. 19-26.
(4) A. T. James, *Bioch. Bioph. Acta*, 70, 1963, p. 9-19.
(5) D. T. Canvin, *Can. J. Bot.*, 43, 1965, p. 71-74.
(6) P. Mazliak, *Fruits* (à paraître).
(7) R. Heller, *Recherches sur la nutrition minérale des tissus cultivés in vitro*, Masson et Cie, Paris, 1953, 233 pages.
(8) M. Pascaud, *J. Chromatog.*, 10, 1965, p. 125-130.

(*Laboratoire de Physiologie végétale appliquée, Sorbonne, 1, rue Victor Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Activité arginasique chez* Arum italicum *Mill., organes végétatifs.* Note (*) de Mme **Geneviève Brunel-Capelle** et M. **Arthur Brunel**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'activité arginasique est importante dans les très jeunes organes et dans les limbes. L'arginase est décelable dans le rhizome uniquement au départ de la végétation. La graine et les ramifications latérales du rhizome donnent naissance à de jeunes plantules où l'enzyme est bien représentée.

Le mode de propagation d'*Arum italicum*, son inflorescence particulière, l'ensemble de ses caractères morphologiques en font une plante de choix pour une étude du type de celle rapportée dans le présent travail et qui concerne la répartition de l'arginase dans les différents organes du végétal au cours de son développement.

Issu d'une souche rhizomateuse portant plusieurs bourgeons, *Arum italicum* développe ses premières feuilles en automne; celles-ci subsistent pendant l'hiver et enserrent l'inflorescence, le tout constituant une « première unité ». Au cours des périodes pré-hivernale et hivernale la totalité des feuilles du premier bourgeon arrivent successivement à l'état adulte (stades A à E). Au printemps, la croissance de l'inflorescence est active et s'accompagne, plus ou moins tôt, de la disparition des feuilles les plus externes. On assiste, parallèlement, au développement du deuxième bourgeon donnant une « deuxième unité » (stades F à J). La première unité est caractérisée par la présence de feuilles emboîtées et de feuilles pétiolées; la seconde est protégée par une « gaine » dont l'existence est transitoire. Enfin, on trouve également dans le sol à la fin de l'hiver des jeunes plantules issues de graines ou provenant de ramifications latérales du rhizome et détachées de celui-ci.

Stade A (12 novembre 1964). — La première feuille pétiolée encore enroulée et très peu chlorophyllienne dépasse légèrement les feuilles emboîtées qui sont au nombre de quatre.

Stade B (12 novembre 1964). — La première feuille est largement déployée; la deuxième n'est pas encore visible.

Stade C (24 novembre 1964). — Seules les deux premières feuilles sont nettement dégagées; la dimension moyenne du limbe prise sur la nervure médiane est voisine de 20 cm, celle du pétiole de 40 cm. Le deuxième bourgeon présente de très petites feuilles qui, pour l'analyse, sont prises dans leur entier.

Stade D (30 novembre 1964). — Il diffère du stade C par la présence de trois feuilles bien développées et chlorophylliennes (L_1, L_2, L_3). La quatrième feuille L_4 n'a pas atteint son complet développement et l'inflorescence est toujours protégée.

Stade E (3 février 1965). — Stade identique au précédent. Un ralentissement de la végétation a été occasionné par la période froide.

Stade F (19 avril 1965). — La morphologie de l'*Arum* est alors plus complexe. Les feuilles issues du premier bourgeon sont en voie de disparition et, très souvent, on ne retrouve plus la feuille la plus externe. Le deuxième bourgeon différencié sur le même rhizome s'est développé et l'on peut alors prélever comme on l'a fait précédemment les feuilles qui en proviennent (L'_1 à L'_3).

Stades G, H, I, J (11, 15, 21 et 26 mai 1965). — A ces stades seule la feuille en contact avec l'inflorescence persiste et il devient difficile de l'obtenir en bon état. Elle a été prélevée aux seules fins d'avoir un reflet de son métabolisme au moment de la préanthèse, de la pollinisation et du développement des fruits.

Détermination de l'activité arginasique. — Réalisée sur le matériel végétal préalablement séché dans le vide en présence de sulfate de calcium anhydre, elle repose sur le dosage de l'urée engendrée aux dépens de l'arginine par la méthode de Fosse ([1]). Une unité arginasique correspond à l'hydrolyse en 1 mn d'une micromole d'arginine. La valeur arginasique (V. Arg.) s'exprime par le nombre d'unités arginasiques contenues dans 1 g de matériel.

Conditions expérimentales : solution d'arginine 0,4 M de pH 9,5, 10 ml; $t = 43^{\circ}C$; matériel végétal, 100 mg; durée d'action, 1 h.

Les valeurs arginasiques obtenues pour les différents organes aux stades de récolte précités figurent dans le tableau I.

Les plus fortes valeurs arginasiques sont données par les très jeunes organes et l'enzyme se localise essentiellement dans le limbe.

Au stade C on note un gradient dans la répartition de l'arginase et la valeur arginasique maximale est présentée par le très jeune limbe L_4. Au stade D, les valeurs sont plus homogènes; l'activité du limbe L_4 est alors proche de celle des feuilles dont le développement paraît atteindre son terme. Au stade E, on retrouve sensiblement les mêmes valeurs qu'au stade D. Cet ensemble de données fait ressortir que pendant la période de repos hivernal l'activité arginasique du limbe reste stationnaire.

Au stade F qui marque le début de la disparition des feuilles l'activité arginasique diminue. Cette chute de l'activité s'observe aussi pour la gaine entourant le deuxième bourgeon : l'arginase présente dans l'organe jeune (V. Arg. : 12,2) n'est plus décelable lorsque celui-ci se flétrit. Aux stades suivants il devient difficile de préciser en se basant sur l'aspect morphologique l'état du limbe L_4, le seul qui reste au moment de la récolte. Nous pensons qu'il faut attribuer à cette difficulté les valeurs arginasiques apparemment désordonnées qui ont été obtenues. L'activité arginasique paraît donc étroitement liée à l'état physiologique des organes considérés.

TABLEAU I.

Organes.	Stades. A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.	J.
Racines	0,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Rhizome 1964	0,2	–	–	–	–	–	–	–	–	–
» 1965	11,0	7,5	10,3	–	–	–	–	+	–	–
1re *unité :*										
Feuilles emboîtées	5,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Limbe L_1	17,0	15,0	11,0	15,2	16,6	–	–	–	–	–
Pétiole P_1	6,4	4,2	·	5,0	6,7	–	–	–	–	–
Limbe L_2	19,9 (*)	–	12,5	14,1	15,6	10,5	–	–	–	–
Pétiole P_2	–	–	–	3,6	5,4	1,1	–	–	–	–
Limbe L_3	–	–	16,5	14,6	14,6	11,5	–	–	–	–
Pétiole P_3	–	–	–	4,0	4,9	4,1	–	·	–	–
Limbe L_4	–	–	22,3	16,8	16,3	8,7	7,9	11,9	2,8	12,5
Pétiole P_4	–	–	–	7,0	11,8	+	–	–	0	+
2e *unité :*										
Gaines	–	–	12,2	–	–	–	0	–	·	–
Limbe L'_1	–	–		–	–	–	8,6	–	–	–
Pétiole P'_1	–	–		–	·	–	+	–	–	–
Limbe L'_2	–	–	21,4 (*)	·	–	–	6,7	·		–
Pétiole P'_2	–	–		–	–	–	1,3	·	–	–
Limbe L'_3	–	–		–	–	–	5.5	–	–	–
Pétiole P'_3	–	–		–	–	–	+	–	–	–

(*) La valeur arginasique de 19,9 au stade A intéresse les très jeunes feuilles de l'ensemble des bourgeons; il en est de même de celle de 21,4 au stade C.

Pour les feuilles de la seconde unité les valeurs arginasiques sont, dans leur ensemble, nettement moins élevées. Les teneurs en N-protéique des limbes L_1 à L_3 au stade E (3,11, 3,37, 3,89) et des limbes homologues L'_1 à L'_3 au stade G (3,22, 3,37, 3,37) sont cependant voisines, ce qui laisse supposer, si l'on se réfère à l'N-protéique comme critère de croissance, que ces organes ont une activité métabolique générale peu différente. On voit qu'il n'en est pas de même de l'activité arginasique.

Les pétioles ont des valeurs arginasiques très inférieures à celles des limbes et, en fin de végétation, l'arginase ne peut plus y être caractérisée.

Les déterminations concernant la partie souterraine montrent que les racines sont pratiquement dépourvues d'arginase. Le rhizome 1964 est inactif; par contre, celui de 1965 possède, au départ de la végétation, une activité très significative qui disparaît au moment où s'accumulent les réserves. Enfin, le rhizome 1964 porte des ramifications latérales qui se détachent. Ces ramifications, comme les graines, sont sans activité arginasique. L'enzyme n'est bien représentée que dans les jeunes plantules issues de ces organes (tableau II).

En résumé, chez *Arum italicum,* l'analyse des organes végétatifs fait ressortir l'importance de l'arginase dont la répartition s'avère différente

TABLEAU II.

	1re feuille. Limbe.	1re feuille. Pétiole.	Bourgeon.	Ramification latérale.	Racines.	Albumen + téguments.	Cotylédon + gaine cotyl.	Gemmule.
Plantules provenant :								
des ramifications latérales.	11,9	7,5	14,0	2,3	0,5	–	–	–
des graines, Stade I.....	–	–	–	–	1,4	0,8	18,1	16,8
des graines, Stade II....	–	–	–		0	2,3	5,0	9,3

selon les organes et les stades du développement. L'enzyme apparaît lors du passage de la vie latente à la vie active [(1), (2)]; elle se localise plus spécialement dans les tissus jeunes et semble étroitement liée à la croissance. Sa persistance dans les organes assimilateurs et sa sensibilité aux variations de l'état physiologique du limbe sont remarquables.

(*) Séance du 13 septembre 1965.
(1) Y. GUITTON, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Toulouse, 1964.
(2) M. NADIR, *Thèse Doct.* 3e *cycle*, Toulouse, 1959.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude du métabolisme azoté des halophytes. Acides aminés et amides libres des jeunes plantes de* Suæda macrocarpa *Moq., récoltées dans leur station naturelle.* Note (*) de Mlle **Marie Goas**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'étude des acides aminés et des amides libres de *Suæda macrocarpa* Moq. aux premiers stades de son développement révèle l'importance de l'alanine, de la proline et de l'acide γ-aminobutyrique. L'arginine en quantité relativement grande dans la jeune plante, diminue rapidement; l'arginase est mise en évidence.

Suæda macrocarpa Moq., halophyte obligatoire [Binet et Boucaud, [1]] vit sur les vases salées. Cette Chénopodiacée est particulièrement abondante sur la rive gauche du Frémur en aval du moulin de Roche Goude. Dans cette station elle acquiert un beau développement; elle fleurit en juillet et fructifie en octobre-novembre. Les graines germent au printemps au voisinage des plantes desséchées de l'année précédente. Les germinations sont souvent très denses dans des aires bien délimitées, le long des marigots; la récolte de lots homogènes de jeunes plantes est relativement facile à réaliser. Je me suis proposé d'étudier le métabolisme azoté de cette plante annuelle qui vit sur un sol riche en chlorure de sodium. Dans cette Note, je donnerai les résultats concernant les acides aminés et les amides libres des jeunes plantes aux premiers stades de leur développement :

Stade 1 : 12 avril 1964. — Les jeunes plantes possèdent deux cotylédons bien chlorophylliens, dressés verticalement. Le bourgeon terminal n'est pas visible.

Stade 2 : 12 avril 1964. — Les cotylédons sont légèrement obliques par rapport à l'axe principal de la jeune plante. Le bourgeon apical est décelable.

Stade 3 : 7 mai 1964. — Les cotylédons sont nettement horizontaux c'est-à-dire perpendiculaires à l'axe principal de la plante. On distingue deux feuilles dans le bourgeon apical.

Les acides aminés et les amides libres sont séparés sur papier Whatman n° 1 par chromatographie descendante bidimensionnelle. Les systèmes de solvants utilisés sont : *n*-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5 v/v) en première dimension et phénol-eau (1 : 1 v/v) en deuxième dimension. La révélation met en évidence les 16 acides aminés rencontrés habituellement chez les végétaux. Cependant trois sont nettement plus importants, il s'agit de la proline, de l'alanine et de l'acide γ-aminobutyrique. Les amides sont représentées essentiellement par la glutamine.

Le dosage de ces composés est ensuite effectué à l'analyseur automatique « Beckman ».

Les résultats exprimés en micromoles pour 1 g de matière sèche et pour 100 plantules sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU 1.

Acides aminés et amides libres des jeunes plantes de Suæda macrocarpa *Moq.*

Acides aminés et amides (μmoles).	Pour 1 g de matière sèche.			Pour 100 plantes.		
	Stade 1.	Stade 2.	Stade 3.	Stade 1.	Stade 2.	Stade 3.
Acide aspartique	2,1	1,8	1,7	0,45	0,6	1,0
Thréonine	2,3	1,65	1,5	0,5	0,55	0,85
Sérine	5,3	4,7	3,3	1,15	1,55	1,9
Amides	14,7	4,4	2.6	3,2	1,45	1,5
Acide glutamique	2,45	3,2	1,2	0,55	1,10	0,7
Proline	15,8	21,1	14,1	3,4	6,9	8,0
Glycine	0,65	0,2	0,65	0,15	0,05	0,4
Alanine	11,35	8,8	13,9	2,5	2,9	7,9
Valine	4,0	1,8	1,7	0,85	0,6	0,95
Méthionine	0,15	Traces	Traces	0,05	Traces	Traces
Isoleucine	2,9	2,0	1,3	0,6	0,65	0,75
Leucine	1,75	1,0	0,9	0,4	0,3	0,5
Tyrosine	1,55	Traces	Traces	0,35	Traces	Traces
Phénylalanine	0,4	»	»	0,1	»	»
Acide γ-aminobutyrique	6,9	10.3	9.9	1,5	3,4	5,6
Ornithine	2,65	0,3	0,4	0,05	0,1	0,25
Tryptophane	0,8	0,7	0,5	0,2	0,2	0,3
Lysine	3,0	1,55	1,15	0,65	0,5	0,65
Histidine	3,4	1,4	0,6	0,75	0,5	0,35
Arginine	5,75	1,2	0,4	1,25	0,4	0,2
Fraction aminée	73,2	61,7	53,2	15,45	20,3	30,3
Fractions aminée et amidée	87,9	66,1	55,8	18,65	21,75	31,8

Le premier mode d'expression met immédiatement en évidence la prépondérance de la proline. Au stade 1, cet acide aminé correspond à 21,5 % de la fraction α-aminée; au stade 2, elle atteint 34,2 % et au stade 3, elle est de 26,5 %.

La proline se place donc au premier rang, elle est immédiatement suivie par l'alanine et par l'acide γ-aminobutyrique.

Durant les premiers stades de développement de *Suæda macrocarpa*, si l'on fait exception de ces trois acides aminés, la teneur en acides aminés libres de la matière sèche diminue, ceci est particulièrement net pour les acides aminés neutres, plus encore pour les aromatiques et les basiques. Parmi ces derniers, l'arginine est utilisée rapidement sans doute par voie enzymatique car il nous a été possible de mettre en évidence l'arginase dans ces jeunes plantes. La teneur en glutamine voisine de celle de la proline, au premier stade étudié, perd son importance aux stades suivants.

Le deuxième mode d'expression des résultats présente l'avantage de tenir compte de la croissance des plantes. Il montre, au cours du développement, un enrichissement continu en alanine, proline et acide γ-aminobutyrique. Au stade 3, alors que l'élongation des premiers entre-nœuds

du bourgeon commence à se manifester, l'alanine équivaut à 26,1 % de la fraction aminée, la proline à 26,5 % et l'acide γ-aminobutyrique à 18,5 %; à eux trois, ces acides aminés représentent donc plus de 70 % des acides aminés libres.

Il reste maintenant à rechercher si le taux élevé en ces composés est lié au mode de vie de *Suæda macrocarpa* et, dans l'affirmative, à étudier la répercussion du chlorure de sodium sur le métabolisme azoté de cette halophyte.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) P. Binet et J. Boucaud, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 12e série, 2, 1961, p. 635.

(*Faculté des Sciences,
2, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide phytique sur l'installation et la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac.* Note (*) de MM. **Étienne Maïa** et **Georges Morel**, présentée par M. Roger-J. Gautheret.

Divers essais ont permis de montrer que l'acide phytique inhibe en partie l'installation et la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac.

La plupart des maladies à virus ne sont pas transmissibles par graine et, de façon générale, les virus ne pénètrent pas dans ces organes alors même que toutes les autres parties du végétal son envahies. Divers auteurs ont montré, par ailleurs, que les extraits bruts de graines inhibent fortement l'infection virale [(1), (2)]. D'autre part on sait depuis les travaux de Posternak (3) que l'acide phytique existe en quantité abondante dans les graines de plantes à chlorophylle, où il représente de 50 à 70 % du phosphore organique.

Enfin, au cours de travaux portant sur la recherche d'inhibiteurs naturels de multiplication virale, nous avons isolé certaines fractions ayant des propriétés analogues à celles de l'acide inositol-hexaphosphorique. Ces faits nous ont conduits à étudier l'action de l'acide phytique sur l'installation et la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.).

L'acide phytique est purifié selon la méthode décrite par Posternak (4) et utilisé sous forme de phytate de sodium, en solutions de pH 7,0 et, sauf indications contraires, à concentration de 10^{-3} g/l. Les inoculations sont effectuées avec une suspension purifiée de V. M. T., contenant 50 μg de nucléoprotéine virale par millilitre et donnant environ 200 lésions par feuille, sur *Nicotiana tabacum Xanthi* n. c. dans nos conditions expérimentales.

Dans une première série d'essais, des demi-feuilles de Tabacs *Xanthi* n. c. sont traitées par la solution d'acide phytique (pulvérisation, trempage ou application au pinceau), la demi-feuille opposée recevant de l'eau en conditions identiques. *Après ce traitement*, l'inoculation a lieu, à intervalles de temps variables. Ainsi que le montrent les nombres du tableau I, l'acide phytique inhibe la formation de lésions locales sur la partie traitée.

Tableau I.

Inoculation 24 h *après le traitement au phytate de sodium* 10^{-3} g/l.
(Moyenne de quatre essais et 12 feuilles par essai.)

	Nombre de lésions par demi-feuille.				
Demi-feuille n°	1.	2.	3.	4.	5.
Témoins	122	102	111	118	203
Traitées	38	27	63	12	38

Le taux d'inhibition varie avec l'état physiologique des feuilles employées dans les essais : très élevé pour les feuilles de la base de la tige (70-80 %) il diminue progressivement chez les feuilles plus jeunes. D'autre part, l'inhibition est d'autant plus faible que l'intervalle de temps entre traitement et inoculation est plus grand : encore sensible pour un intervalle de 48 h, elle devient pratiquement nulle après 72 h.

Le contact de la solution d'inositol-hexaphosphate et de la suspension de V. M. T., à température du laboratoire et pendant des temps variables (1 à 24 h) ne modifie en rien les propriétés du virus : le pouvoir infectieux des suspensions ainsi traitées reste identique à celui des suspensions témoins, que l'acide phytique soit éliminé ou non avant inoculation.

Ces faits prouvent que l'inositol-hexaphosphate n'inactive pas le V. M. T. et que l'inhibition d'installation observée résulte très certainement d'une modification du métabolisme de l'hôte.

Deux autres types d'essais ont permis d'éprouver l'action de l'acide phytique sur la multiplication du V. M. T. La technique des disques de feuilles en survie a d'abord été utilisée : les disques (4 cm de diamètre) sont prélevés sur des feuilles de *Nicotiana tabacum* var. Samsun, inoculées 48 *h avant*. Au bout de 120 h, le dosage du virus est réalisé par voie biologique (méthode des demi-feuilles) et, après isolement de la nucléoprotéine virale selon la méthode de Schlegel et Rawlins ([5]) par spectrophotométrie ([6]). Les résultats (tableau II) montrent qu'il n'y a pas de différence de synthèse virale entre disques en survie sur milieu de base et ceux en survie sur milieu de base contenant diverses concentrations d'inositol-hexaphosphate.

TABLEAU II.

Quantité de V. M. T. en microgrammes par disque.

Disque sur milieu de base (M. B.)	480 μg
» » (M. B.) + Acide phytique 10^{-3} g/l	450 »
» » » + » » 10^{-4} »	490 »
» » » + » » 10^{-5} »	520 »

Toutefois on sait que, suivant l'épreuve biologique utilisée, les résultats obtenus peuvent s'avérer fort différents ([7]).

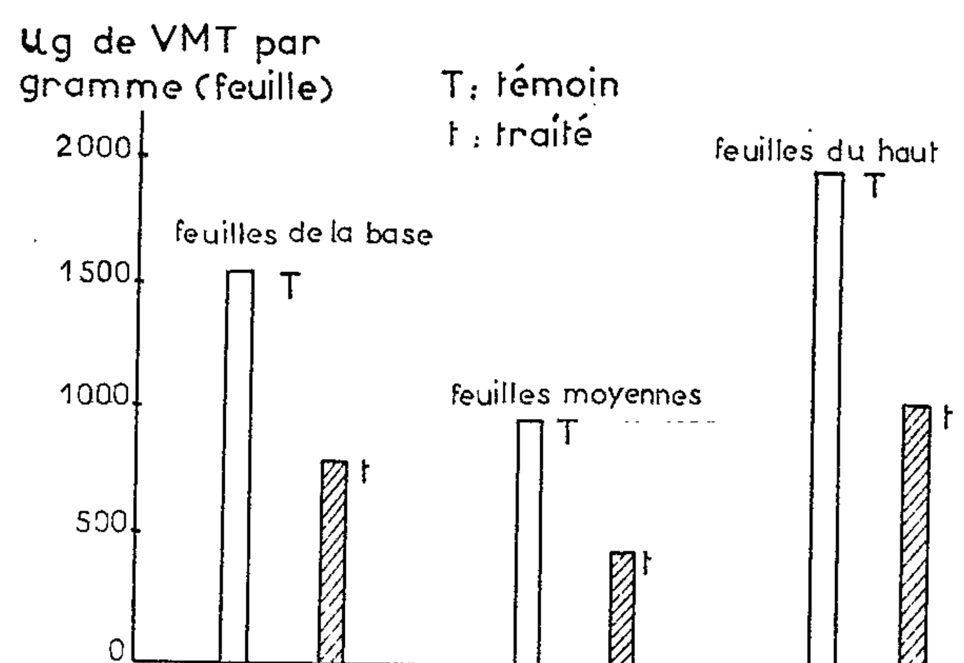
En conséquence, dans le second type d'essais, de jeunes plantes de *Nicotiana tabacum* var. Samsun, maintenues en serre, au stade de cinq feuilles, sont inoculées sur les trois feuilles de la base. Elles sont séparées en deux lots homogènes qui reçoivent, quotidiennement et 24 *h après* inoculation, une pulvérisation d'eau ou de solution de phytate de sodium 10^{-3} g/l.

Huit jours après inoculation, les feuilles sont prélevées, trois par trois, à partir de la base. Pour chaque série de témoins et traités, on récolte ainsi trois lots de feuilles correspondant à des stades physiologiques différents. Le virus y est dosé au moyen des deux méthodes déjà citées.

Les résultats, résumés dans la figure, font apparaître les points suivants :

— la répartition du V.M.T. est conforme au schéma proposé par Samuel ([8]);

— pour chacun des lots, l'application d'acide inositol-hexaphosphorique retarde de façon nette la synthèse de V. M. T. et ceci aussi bien chez les feuilles inoculées que chez celles envahies ultérieurement par le parasite.



Répartition du V. M. T. en plantes témoins et traitées
(en microgrammes par gramme de matière fraîche).

De cette étude, il ressort que l'acide phytique inhibe en partie, non seulement l'installation mais également la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac. L'étude approfondie du mécanisme d'action de cette substance, de faible poids moléculaire, non phytotoxique, qui inhibe l'installation du V. M. T. en modifiant le métabolisme de l'hôte, devrait contribuer à mieux comprendre le processus d'infection. De plus, l'ensemble des propriétés inhibitrices mises en évidence pourrait intervenir dans le phénomène d'immunité des graines.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

([1]) W. A. Jones, M. Jacobson et R. P. Kettin, *Nature*, 184, 1959, p. 1146.
([2]) N. C. Crowley, *Aust. J. Biol. Sc.*, 8, 1959, p. 55.
([3]) S. Posternak, *Rev. Gén. Bot.*, 12, 1900, p. 65.
([4]) S. Posternak, *Comptes rendus*, 168, 1919, p. 1216.
([5]) D. E. Schlegel and T. E. Rawlins, *Phytopathology*, 43, 1953, p. 89.
([6]) W. N. Takahashi, *Phytopathology*, 41, 1951, p. 142.
([7]) R. E. F. Matthews et J. D. Smith, *Advances in Virus Research*, 3, 1955, p. 51.
([8]) G. Samuel, *Ann. Appl. Biol.*, 21, 1934, p. 90.

(*C. N. R. A., route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.*)

GÉNÉTIQUE. — *Modification expérimentale du phénotype* normal *chez le* Pestalozzia annulata [1]. Note (*) de M. **Jean Chevaugeon**, présentée par M. Roger Heim.

Un thalle *normal* jeune, incapable de changer spontanément de phénotype, est pleinement sensible à la contagion d'un cytoplasme *modifié*. Après quelques heures de croissance, sa sensibilité diminue en fonction de l'origine des cultures, conidies ou mycélium, du volume du matériel contagieux, de la composition du milieu nutritif.

Sur la base des seuls caractères morphologiques, deux états du mycélium peuvent être reconnus chez le *P. annulata*. Les cultures issues de conidies sont toujours constituées, au début, de filaments blancs rampants et dressés; dans ces thalles de phénotype *normal*, il apparaît ensuite des secteurs *modifiés* : les rameaux dressés ne sont plus formés et les hyphes couchées se pigmentent de roux. Cette variation est contagieuse; la modification expérimentale du phénotype *normal* par échange de cytoplasme avec un mycélium *modifié* a permis de mettre en évidence la nature extrachromosomique de son déterminant [2].

La probabilité d'apparition spontanée de la modification n'est pas constante au cours de la croissance du thalle. Dans les conditions de milieu habituelles (26°C, extrait de malt à 2 %), elle est nulle pendant les 40 premières heures qui suivent la germination des spores puis devient brusquement forte et s'affaiblit à partir du cinquième jour [3]. La probabilité d'obtenir des secteurs *modifiés* par contagion est-elle soumise elle-même à des limitations en fonction de l'âge des cultures?

Les contacts protoplasmiques entre filaments des deux types morphologiques s'établissent très aisément. Les anastomoses ne sont pas suivies d'hétérocaryose. Aussi est-il très facile de distinguer entre modifications provoquées et spontanées, par exemple lorsque le thalle *normal* receveur est choisi de génotype *sauvage*, à croissance rapide, et le donneur *modifié* de génotype *mutant*, à croissance lente.

Des lots de 200 thalles receveurs issus chacun d'une seule conidie *sauvage* sont soumis à la contagion, après des temps croissants, par dépôt au contact de leur marge, sur deux diamètres perpendiculaires, de quatre semis *mutants* et *modifiés* aussi semblables que possible : cubiques, de 1 mm de côté, prélevés sur un cercle à 1 cm du bord d'un seul thalle mutant pour toute l'expérience. Les résultats sont consignés dans le tableau I, A.

Quelques rares échecs, imputables aux réactions d'incompatibilité lors d'unions entre cellules d'âges très différents [4] sont enregistrés le premier jour. Il n'en apparaît pas moins clairement qu'un thalle *normal* forme des secteurs s'il reçoit le cytoplasme de filaments *modifiés* bien avant d'être capable d'en produire spontanément (40 h). Mais le succès des

contagions diminue à partir du second jour et tend progressivement vers un palier.

Cette diminution de la sensibilité du mycélium *normal* à la modification par contagion ne résulte pas de l'absence des anastomoses, car lorsque le cytoplasme donneur est « marqué » par la sénescence ([5]), cette autre variation extra-chromosomique est toujours transmise avec plein succès. Elle aurait pu toutefois ne traduire que l'affaiblissement de l'efficacité du mycélium *modifié* en liaison avec le vieillissement du thalle qui a fourni tous les semis contagieux. Mais cette hypothèse doit être écartée au vu des résultats de l'expérience suivante.

Des lots de 200 thalles *normaux* sont à nouveau constitués mais en échelonnant les semis de spores *sauvages* sur cinq jours. Ils sont exposés tous en même temps à la contagion de boutures *modifiées* de 1 mm^2 prises toutes à la même distance du centre de thalles *mutants* uniformément âgés de 54 h. La différence de comportement entre thalles receveurs jeunes et âgés subsiste pleinement (tableau I, B).

De l'ensemble de ces résultats, il paraît légitime de conclure que le mycélium *normal* jeune, incapable de changer spontanément de phénotype, est pleinement sensible à la contagion. Il est également évident que la morphologie *normale* devient progressivement plus stable : les activités cellulaires sont de moins en moins aisément altérées par l'introduction de cytoplasme *modifié*.

La stabilisation des caractéristiques *normales* est plus rapidement perceptible dans un thalle obtenu par bouturage de mycélium que dans un thalle né d'une spore. La réduction du nombre des secteurs induits, par comparaison avec des témoins directement issus de conidies, est plus

TABLEAU I.

Sensibilité à la contagion des thalles « normaux » issus de conidies.

Age du thalle receveur...		12 h.	18 h.	24 h.	30 h.	42 h.	48 h.	54 h.	66 h.	72 h.	78 h.	96 h.	102 h.	114 h.
Succès des contagions (%).	A......	98	99	100	97	80	72	67	58	57	54	45	44	42
	B......	98	100	100	97	81	73	66	56	55	53	46	44	43

Thalles *normaux* contaminés par des filaments prélevés : (A) dans un thalle *modifié* d'âge croissant; (B) dans des thalles *modifiés* âgés de 54 h.

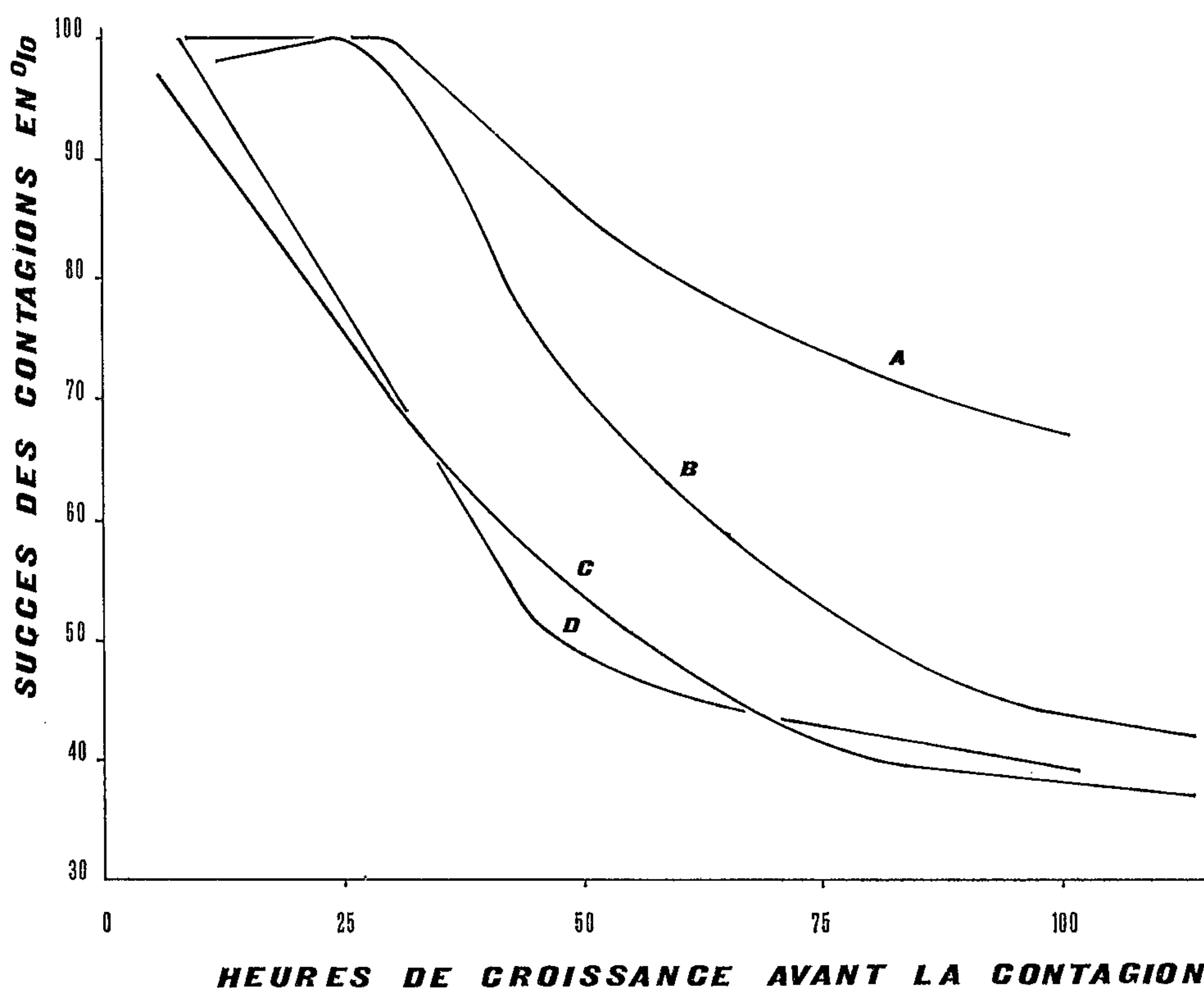
TABLEAU II.

Sensibilité à la contagion des thalles « normaux » issus de mycélium.

Age du thalle receveur......		6 h.	18 h.	24 h.	30 h.	42 h.	48 h.	54 h.	66 h.	72 h.	78 h.	96 h.	102 h.	114 h.
Succès des contagions (%).	A........	99	84	76	71	61	55	53	46	42	–	38	–	37
	B........	95	–	78	70	–	53	50	–	41	40	37	37	–

Thalles *normaux* appartenant : (A) à un clone dont l'âge croît de 72 à 180 h; (B) à des clones uniformément âgés de 174 h.

précoce. Son importance paraît ne dépendre que de l'âge des cultures réceptrices. Lorsque celles-ci proviennent de boutures de même taille (1 mm²) et sont contaminées par des semis *modifiés* de dimensions uniformes (1 mm²), il n'y a pas de différences entre celles qui appartiennent à des clones établis depuis 72 à 180 h (tableau II, A) et celles qui font partie de lignées constituées uniformément depuis environ 7 jours (tableau II, B). Dans les deux cas, les premiers filaments régénérés sont modifiés expé-



Résultats des contagions en fonction de l'âge du thalle *normal* receveur, de son origine (spores : A, B; boutures mycéliennes de 1 mm² : C; de 16 mm² : D) et des dimensions de la bouture *modifiée* (16 mm² : A; 1 mm² : B, C, D).

rimentalement aussi facilement que s'il s'agissait de tubes germinatifs conidiens. Mais une fois écoulées les premières heures qui suivent la reprise du semis mycélien *normal*, les chances de succès des contagions sont significativement diminuées et la même valeur-limite est atteinte au moins 20 h plus tôt.

La taille de la bouture *normale* qui engendre le thalle receveur semble sans influence, à en juger par la similitude des résultats observés pour des boutures de 1 et 16 mm². Par contre, le niveau du palier sur lequel se stabilise finalement la probabilité de provoquer expérimentalement le changement du phénotype croît avec les dimensions du semis *modifié* (*figure*).

La sensibilité des filaments *normaux* à la contagion dépend partiellement de la composition chimique du substrat. L'adjonction de phénylalanine 0,01 M au milieu de Czapek additionné de 6 μg de biotine par litre renforce la protection des thalles. Alors que les résultats des essais effectués après 48 et 120 h de croissance ne sont pas statistiquement différents chez les témoins (52 et 42 % de succès), ils le sont significativement en présence de l'acide aminé (39 et 23 %); entre les deux temps de culture, la différence s'accentue en faveur du milieu enrichi : l'effet de la phénylalanine est progressif.

En résumé, pour des thalles *normaux,* les chances de provoquer expérimentalement la différenciation de secteurs par anastomose avec des filaments *modifiés* ne sont maximales que pendant les toutes premières heures de croissance. Elles diminuent ensuite, les premiers jours surtout en fonction de l'origine des cultures, conidies ou mycélium, plus tard en fonction des dimensions de la bouture contagieuse.

La stabilité du phénotype *normal* ne semble jamais parfaite : aucune tentative n'a conduit constamment à l'échec. Elle s'instaure graduellement. Une fois établie, elle est transmise par les boutures mycéliennes mais après un délai et seulement de façon partielle; elle est perdue totalement par les spores asexuelles. Tout se passe comme si un mécanisme physiologique se mettait en place au cours du développement et s'opposait de plus en plus efficacement aux perturbations provoquées dans les activités cellulaires *normales* par le contact avec un protoplasme *modifié.* Il est remarquable que son efficacité atteigne sa valeur la plus élevée à l'âge des thalles où la fréquence des modifications spontanées devient la plus faible.

(*) Séance du 2 août 1965.
(1) Ce travail a bénéficié de l'aide du Fonds de Développement de la Recherche Scientifique et Technique.
(2) J. Chevaugeon et C. Lefort, *Comptes rendus,* 250, 1960, p. 2247.
(3) J. Chevaugeon, *Comptes rendus,* 255, 1962, p. 1980.
(4) J. Chevaugeon et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus,* 252, 1961, p. 4183.
(5) J. Chevaugeon et S. Digbeu, *Comptes rendus,* 251, 1960, p. 3043.

(*Faculté des Sciences d'Orsay,*
Laboratoire de Biologie expérimentale.)

AGRONOMIE. — *Sur une propriété déterminant la stabilité structurale des terres : la cohésion à l'état humide.* Note (*) de MM. **Stéphane Hénin** et **Jacques Concaret**, présentée par M. Jean Orcel.

Rappelons que la stabilité de la structure est la conséquence de la résistance des agglomérats de terre à l'action de l'eau; ceux-ci peuvent en effet se déliter plus ou moins au contact du liquide [1].

Dans le milieu naturel cette destruction s'opère suivant des processus très complexes; aussi, pour caractériser les propriétés spécifiques des terres a-t-on été conduit à étudier leur comportement dans des conditions relativement définies.

C'est ainsi que la mise en contact brutale de fragments de terre avec un grand excès d'eau conduit à emprisonner l'air inclus dans les agglomérats. L'eau pénétrant par capillarité exerce une pression sur cette atmosphère qui amène la dislocation du fragment de terre. La condition de stabilité peut s'exprimer par l'équation [2] :

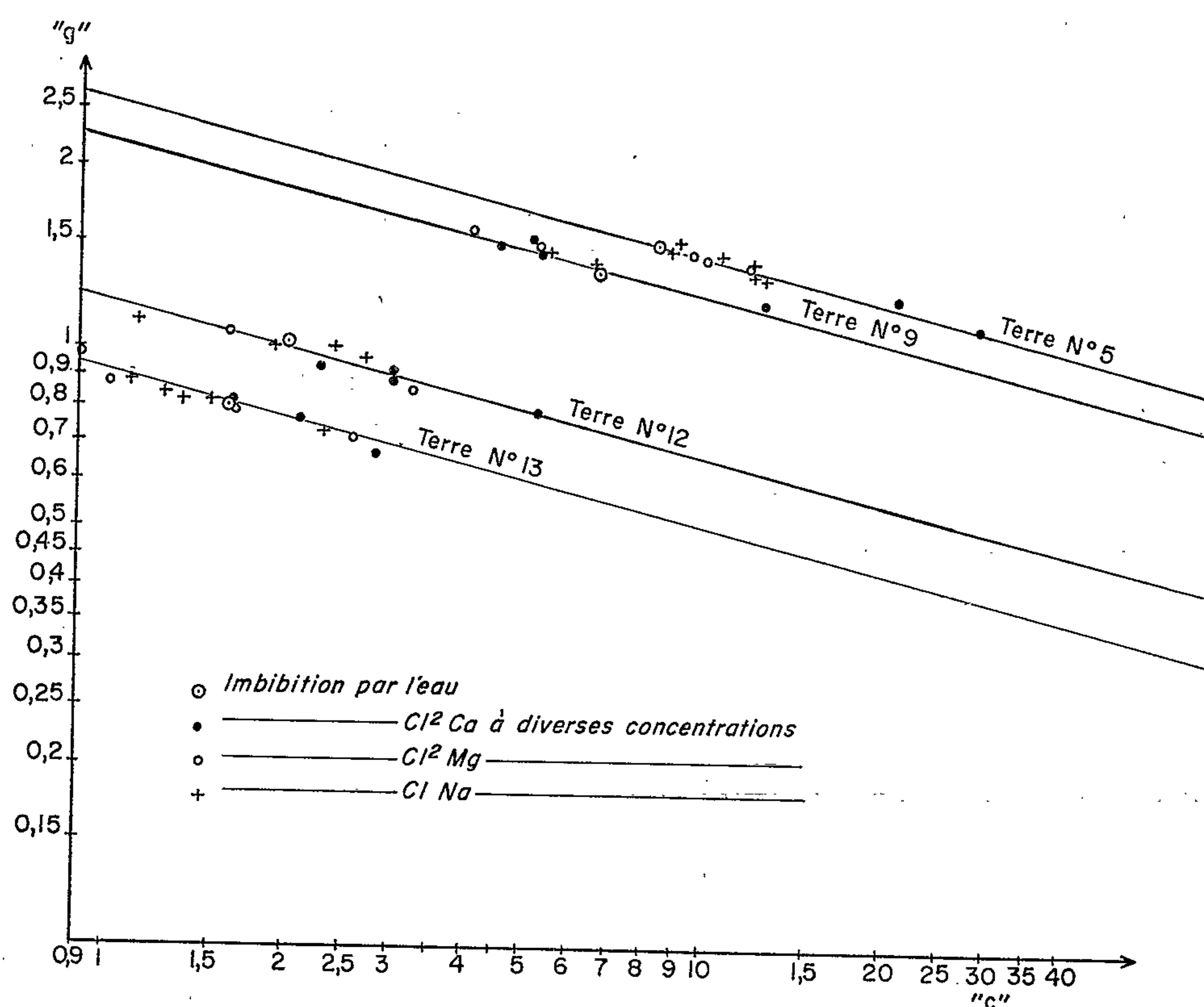
$$S = C - Pi,$$

où C représente la cohésion des particules de la terre humide et P*i* la pression susceptible d'être atteinte par l'air emprisonné à l'intérieur des agrégats.

Le rôle joué par la cohésion dans cette expression a été confirmé par plusieurs auteurs, mais généralement en partant de mesures effectuées sur la terre sèche. Or, au moment de leur rupture, les agrégats sont déjà plus ou moins humectés. Il était donc nécessaire d'effectuer la mesure de C sur la terre humide. Malheureusement, il ne paraît pas possible de réaliser sur un tel matériel des déterminations ayant un sens physique précis car les agglomérats de terre se présentent sous forme d'une association d'agrégats élémentaires et les variations de la cohésion en fonction de la taille ne suivent pas les règles des lois de similitude.

Dans ces conditions, la cohésion ne peut être appréciée que par un test. Nous avons choisi la résistance à l'écrasement de la particule humectée. La méthode consiste à comprimer l'agrégat saturé de liquide entre une buttée et le plateau d'une balance permettant de mesurer l'effort appliqué à la particule. On note l'effort correspondant à la rupture. Étant donné l'hétérogénéité du matériel il est nécessaire d'opérer sur des fragments de dimensions relativement constantes, ici, de diamètre compris entre 1 et 2 mm, et de répéter les mesures plusieurs dizaines de fois (30 à 50) afin de vérifier qu'elles présentent une dispersion assez faible pour autoriser le calcul d'une valeur moyenne caractérisant la résistance à la rupture d'un échantillon de terre humide.

Mais l'absorption de liquide par la terre provoque un certain gonflement et il est bien connu que ce phénomène est accompagné d'une baisse de la cohésion. Or il est possible d'agir sur le gonflement en employant des solutions de substances diverses en particulier d'électrolytes. On peut donc songer à établir une relation entre la cohésion et le gonflement pour une même terre humectée par des solutions de nature variable. Opérant



Relation entre le volume de liquide absorbé par unité de volume réel de terre *g* et la résistance à l'écrasement *c* (coordonnées logarithmiques).

sur le même matériel, des particules de même dimension initiales, chaque série de mesures doit permettre une comparaison rigoureuse puisqu'on élimine ce que le test peut avoir d'arbitraire; les conditions de la détermination restant identiques.

Les mesures montrent que la résitance à l'écrasement des agrégats humectés par ces solutions présente une allure extrêmement variable en fonction de la nature et de la concentration du soluté. C'est ainsi que les solutions de saccharose ne provoquent aucun changement de cohésion par rapport à l'eau pure. Par contre, les chlorures de sodium, magnésium et calcium, suivant leur concentration, peuvent modifier dans de très fortes proportions la cohésion de la terre par rapport à celle des agrégats

TABLEAU I.

Résistance moyenne à l'écrasement des agrégats humectés
(pour un agrégat et en grammes).

2ᵉ série.

Liquide de traitement. Soluté.	Mol/l.	Terre n° 6.	Terre n° 7.	Terre n° 8.
Cl_2Mg	4,75	12,5	9,8	3,2
	2,36	9,2	7,6	3,4
	0,2	5,2	5,3	2,8
	0,02	6	7	3,7
Cl_2Ca	5.1	13	10,9	2,4
	3,6	10,2	6,9	2,8
	1,7	6,5	7.1	3,4
	0,85	9	7,8	3.1
ClNa	4,95	10,4	9,3	2,5
	3	8.2	6,6	2,3
	0,8	6,5	6,2	2,0
	0,02	8,7	6,3	3,4
Solutions de saccharose		9,1	7,4	4
Eau		9	7,6	4

3ᵉ série.

Liquide de traitemnnt. Soluté.	Mol/l.	Terre n° 5.	Terre n° 9.	Terre n° 11.	Terre n° 12.	Terre n° 13.
Cl_2Mg	4,70	20	11	20,6	–	2,6
	3	11,9	5,2	10	3,25	1,6
	0,5	9,5	4	4,3	1,6	0,9
	0,25	10	4	3,2	1,5	1
Cl_2Ca	5,3	29	12,5	20,8	7,3	2,5
	4	21	5,3	12,9	5,2	2,1
	1	11,6	5,1	5,6	3	1,6
	0,5	9,9	4,5	6.2	2,25	–
ClNa	4,95	12.6	6,5	7,3	2,7	2,3
	2,93	12	5,5	5,7	2,4	1,5
	1	10,7	3,5	4,9	1,1	1,3
	0,35	9	3,4	4,7	1,9	1,3
Solutions de saccharose		8,1	6.5	4,8	1,9	1,6
Eau		8,0	6,6	4,7	2	1,6

saturés d'eau. On enregistre généralement un abaissement de la cohésion pour les faibles concentrations, une augmentation pour les concentrations importantes (tableau I).

Mais quel que soit le sens de la variation de la cohésion, la relation entre la résistance à l'écrasement c et le volume de liquide absorbé par unité de volume réel de terre g est une courbe monotone montrant que le gonflement traduit l'ensemble des conditions internes de l'agrégat responsables de sa cohésion. Cette relation est de la forme (*fig.*) $c = (g1/g)^n$, n étant très voisin de 4, $g1$ correspondant au gonflement théorique pour une résistance à l'écrasement de 1 g. Valeur caractéristique d'une terre, $g1$ est vraisemblablement lié au taux, à la nature des colloïdes et à leur garniture cationique des colloïdes.

En effet, cette relation exprime le sens des variations de cohésion lorsque, pour une même terre, les conditions d'hydratation sont modifiées par l'utilisation de solutions autres que l'eau pure. Si l'on effectue des comparaisons entre les divers échantillons traités à l'eau, la position des points correspondants (*fig.* et tableau II) montre que les terres les plus argileuses sont à la fois les plus gonflantes et les plus cohérentes. Cette remarque permet de comprendre pourquoi les résultats antérieurs, mettant en évidence une corrélation entre la résistance à l'écrasement à l'état sec et la stabilité structurale au contact de l'eau (elle-même en relation étroite avec la cohésion de la terre humide) restent valables. Il en irait tout autrement si la cohésion de la terre était due à des ciments ne présentant pas de gonflement au contact de l'eau tels que les hydroxydes.

TABLEAU II.

Composition granulométrique des terres traitées
(en % de terre sèche).

	m. o.	2 μ.	2 à 4 μ.	20 à 50 μ.	CO_3Ca.
5	2,6	62,9	23,5	5,7	0
6	1,3	47,9	26	18,3	0
7	1,2	35	25,7	22,6	0
8	0,6	21,4	38,6	33	0
9	1,39	18,4	40,2	31,7	0
11	1,04	54,8	30	9,5	2,14
12	2,6	15,9	40,60	7,6	0
13	1,8	6	10,2	39,3	0

On a parfois avancé que le gonflement différentiel de la terre au cours de son humectation amenait également une dislocation des agrégats. Une étude récente ([3]) a montré qu'en fait plus une terre était riche en colloïdes argileux ou humiques, plus elle était susceptible de gonfler, et moins elle se délitait dans l'eau. Ce fait n'est toutefois exact qu'à condition que les fragments de terre mis au contact du liquide constituent des ensembles suffisamment continus, c'est-à-dire, ne présentant pas de fissures. Cette observation est bien conforme au fait mis en évidence dans cette Note. Il en irait tout autrement si un même échantillon, à la suite par exemple de la fixation d'autres cations échangeables, voyait sa valeur *gi* modifiée. C'est ce qui se passe par exemple lorsqu'une terre calcique devient sodique.

Les résultats présentés dans cette Note mettent en évidence la grande influence que peuvent excercer la concentration et la composition de la solution du sol sur la cohésion de la terre et, par conséquent, la stabilité de sa structure.

(*) Séance du 2 août 1965.
([1]) S. HÉNIN, *Plant and Soil*, 1, n° 2, 1948, p. 167-178.
([2]) J. CONCARET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4317.
([3]) S. HÉNIN et W. HUTTER, *Science du Sol*, n° 2, 1er semestre 1964.

(*Laboratoire des Sols, C. N. R. A.,*
Étoile de Choisy, route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.)

ENTOMOLOGIE. — *L'opacité crânienne et ses modifications naturelles et expérimentales chez le Ver à soie.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bounhiol** et **Claude Moulinier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'observation banale des têtes de chenilles permet de constater que leur partie dorsale, le « crâne », est noir brillant à l'éclosion et s'éclaircit à chacune des mues successives pour être, au dernier stade larvaire, gris ponctué de brun. Ce phénomène s'observe chez beaucoup de Lépidoptères, quelle que soit la teinte de fond et suggère qu'au cours de la vie larvaire la crâne admet de plus en plus de rayons lumineux et absorbe de moins en moins de rayons calorifiques.

D'autre part, on pouvait se demander si la photopériode dont l'action est bien connue sur la diapause (Kogure, 1933) et, par conséquent, sur le nombre des générations se succédant sans repos, n'agit pas par voie transcrânienne sur les organes neuroendocriniens céphaliques maintenant qu'on sait, suivant les races uni-ou multivoltines hâter ou différer l'installation, de cette diapause. S'il en était ainsi, la transmission de la lumière par le crâne pourrait être différente chez un ver de race multivoltine et chez un ver de race univoltine.

Nous avons cherché à établir la valeur de ces hypothèses. En attendant de pouvoir mesurer le flux lumineux atteignant effectivement les organes contenus dans le crâne (appareil à l'étude), nous avons cherché à apprécier la valeur de l'opacité du crâne chez les différentes races.

Un appareillage a été imaginé et réalisé : la capsule crânienne (abandonnée lors des mues) est traversée par un petit faisceau lumineux qui, à la sortie, impressionne une cellule photoélectrique, laquelle fait dévier un galvanomètre : la déviation est matérialisée par une tache lumineuse se déplaçant sur une échelle graduée. Les données fournies par l'échelle sont d'ordre relatif.

Les résultats suivants se dégagent :

1° Pour une même race, au cours d'un même élevage, l'opacité diminue, comme l'observation le suggérait de l'éclosion à la nymphose (*cf.* colonnes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 du tableau).

2° A stade égal pour des races de même catégorie, par exemple univoltines « Europe à cocon jaune » et « Corps zébré », les mesures sont très voisines (comparer horizontalement les colonnes 1 et 2).

De même pour les races multivoltines entre elles « Japchino » « Nistari » (*cf.* colonnes 4 et 6 horizontalement).

3° En revanche, et ceci n'était pas perceptible à l'observation superficielle, à stade égal, le crâne d'une race univoltine (Europe) est toujours nettement plus opaque que celui d'une race multivoltine (*cf.* colonnes 1 ou 2 et 4, 5 ou 6 horizontalement).

TABLEAU I.

Stades.	1. Europe 63-7. — 26 mars-28 mai.	2. Zébrés 63-13. — 20 mai-27 juin.	3. Hybrides d'Ales. — 7 oct.-27 nov.	4. Japchino 63-11. (1re gén.). 21 av.-2 juin.	5. Japchino 63-21. (2e gén.). 12 juin-25 juill.	6. Nistari 63-6. (1re gén.). 19 mars-19 mai.	7. Nistari 63-15. (2e gén.). 28 mai-22 juill.	8. Nistari 63-31 (3e gén.). 1 août-24 sept.
1er..........	320	340	–	–	250	250	–	265
2e..........	280	300	290	200	215	220	–	220
3e..........	230	240	250	180	180	180	190	190
4e..........	190	200	200	145	150	140	150	150
5e (dernier)...	170	180	150	95	100	95	100	100

Stades.	9. Europe 63-7. 26 mars-28 mai. Écl. Supérieur Permanent.	10. Europe 63-7. 26 mars-28 mai. Écl. Inférieur Permanent.	11. Japchino (2e gén.). Écl. Supérieur Permanent.	12. Nistari (1re gén.). Écl. Supérieur Permanent.	13. Nistari (1re gén.). Écl. Inférieur Permanent.	14. Nistari (1re gén.). Obscurité Permanente.
1er..........	300	–	250	240	230	240
2e..........	310	320	220	230	260	210
3e..........	320	380	290	270	320	150
4e..........	380	400 (1 mesure)	350	320	550	100
5e..........	Hors échelle	–	400	–	Hors échelle	–

Chaque valeur représente la moyenne de 15 à 20 sujets.

Les colonnes 1, 5, 6, 10, 11, 13, 14 correspondent à un même élevage issu des mêmes pontes et élevé à la même époque, de la même façon.

4° Pour les races bivoltines « Japchino » et multivoltines « Nistari », contrairement à notre attente, les opacités crâniennes ne diffèrent guère d'une génération à l'autre (colonnes 4-5 et 6, 7, 8). Il semble que la dernière génération (2e de Japchino, 3e ou 4e de Nistari) ait à l'éclosion des crânes un peu plus opaques que les premières générations, mais la différence semble s'atténuer et disparaître au dernier âge. Ceci devra être vérifié sur un plus grand nombre de cas.

Ainsi le comportement différent des générations sans diapause (la première et éventuellement une ou deux autres) et de celles avec diapause (la dernière, qu'elle soit la 2e ou la 3e ou la 4e) n'est pas en relation avec une opacité différente de la capsule.

Nous avons, aussi voulu savoir si l'opacité de la capsule crânienne variait en fonction de l'éclairement reçu.

a. Variations saisonnières. — Les vers élevés en automne ont à peu près les mêmes opacités crâniennes que ceux élevés à l'époque du solstice (colonnes 1, 2, 3 et 5, 8).

b. Variations expérimentales. — Un sur-éclairage artificiel *par la face dorsale* provoque une augmentation progressive considérable de l'opacité : les capsules crâniennes du dernier stade sont alors deux fois environ plus opaques que celles du premier âge au lieu de l'être deux fois moins (*cf.* colonnes 1, 9 et 5, 11).

Les races multivoltines réagissent au moins autant que les races univoltines (colonnes 6, 12).

Un sur-éclairage *par la face ventrale* (par-dessous) est plus actif que l'éclairage par-dessus. Il semble que l'animal ne pouvant assombrir son tégument ventral, opacifie son crâne sans pouvoir calmer les organes sensibles stimulateurs de la mélanogenèse qui ne se trouvent donc pas uniquement sous le crâne de sorte que la réaction s'exagère sans efficacité (*cf.* colonnes 1, 9, 10 et 5, 12, 13 du tableau).

L'obscuration (élevages en boîtes aérées mais recevant très peu de lumière tant dorsalement que ventralement) entraîne une diminution de l'opacité de stade en stade plus rapide et plus accentuée que normalement (colonne 14). Ceci est peut-être spécial à la race multivoltine traitée, laquelle semble avoir particulièrement besoin de lumière, car dans la nature, des espèces de chenilles mineuses n'ont pas des crânes particulièrement décolorés.

En résumé : Une partie des hypothèses formulées a été confirmée.

1° Les crânes sont de moins en moins opaques avec l'âge.

2° L'opacité semble liée au voltinisme, les crânes multivoltins sont, toutes choses égales d'ailleurs, moins opaques que ceux des univoltins. De plus, les races univoltines comparées entre elles ont, à stade égal, des opacités très voisines. Les races multivoltines de même, comparées entre elles.

3° En revanche, la dernière génération des multivoltins qui sera suivie d'une diapause comme la génération unique des univoltins, n'a pas une opacité crânienne analogue à celle-ci.

4° Si les variations saisonnières d'éclairement paraissent sans effet, les variations expérimentales exagérées en ont un, particulièrement l'éclairement par-dessous qui provoque une opacification encore plus intense que l'éclairage par-dessus.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N., 151, cours de la Marne, Bordeaux, Gironde.*)

CYTOLOGIE. — *Interprétation cytophotométrique des phénomènes nucléaires au cours de la conjugaison chez* Stylonichia pustulata. Note (*) de M. **Jacques Pieri**, transmise par M. Étienne Wolff.

L'objet de l'étude a trait à la détermination du taux de DNA des micronuclei d'un infusoire au cours des divisions prégamiques précédant la migration des pronuclei. Un rapport 4 : 2 : 1 est trouvé identique à celui déterminé par divers auteurs chez les métazoaires entre les « cytes » de premier ordre, les « cytes » de second ordre et les « tides ».

Les changements en DNA se produisant à la méiose ont été étudiés quantitativement par la méthode histophotométrique après coloration par la méthode de Feulgen-Rossenbeck. Ces recherches ont porté sur diverses espèces d'Invertébrés ou de Vertébrés, soit sur la spermatogenèse, soit sur l'ovogenèse. Ce sont les travaux de Lison et Pasteels (1), Swift (6), Schrader et Leuchtenberger (4), etc.

Chez *Stylonichia pustulata*, comme nous l'avons montré, les divisions prégamiques des micronuclei sont bien visibles et synchrones. Nous y avons reconnu l'existence d'une première division réductionnelle bien différente des divisions ultérieures. Les micronuclei sont de tailles appréciables, et les mesures histophotométriques possibles. Il n'y a pas d'éclatement macronucléaire, et aucune confusion ne peut exister pour les mesures micronucléaires (3).

1. *Matériel et méthodes.* — Après fixation, les infusoires sont colorés par la méthode Feulgen-Rossenbeck sur lames. Chaque lame comporte un très grand nombre d'infusoires neutres et de conjugaisons, afin d'avoir pour chaque préparation des micronuclei de référence. Il est nécessaire en effet de ne comparer que des éléments ayant subi un même temps d'hydrolyse et un même bain de Feulgen.

Les mesures ont été faites à l'aide du microphotomètre de Leitz adapté sur un microscope Ortholux. Les mesures de la transmission sont faites par la méthode galvanométrique. Pour ces mesures en lumière transmise on utilise un filtre spectral de 530 mμ.

La teneur relative en DNA est calculée en multipliant la densité optique par la surface réelle de l'objet mesurée en microns. La densité optique ou « extinction » est donnée par la formule

$$d = -\log T,$$

T représentant la transmission, c'est-à-dire la fraction de lumière initiale qui n'a pas été absorbée.

Les valeurs obtenues par ce procédé sont relatives et ne représentent que des valeurs comparatives.

2. *Résultats.* — Les moyennes correspondant aux mesures des micronuclei sont groupées dans le tableau I :

La moyenne des micronuclei à l'interphase chez des individus ne présentant pas la conjugaison est 4,487 ± 0,184; celle des micronuclei en début de prophase 7,954 ± 0,365. Le taux de DNA de ces derniers a notablement augmenté comparé à celui des micronuclei « neutres » quiescents. On s'attendrait à trouver un taux voisin de 8,974 pour la moyenne des micronuclei en prophase de division réductionnelle. Cette légère différence entre la moyenne mesurée et la moyenne calculée s'explique par le fait que les mesures ne sont pas faites uniquement sur des micronuclei en fin de prophase. Quel que soit le mode d'évolution de la charge en DNA

TABLEAU I.

Taux de DNA des micronuclei au cours des divisions prégamiques.

	Nombre de mesures.	Moyennes.
Micronuclei des individus neutres..........	34	4,487 ± 0,184
Micronuclei en début de prophase de division réductionnelle..........................	28	7,954 ± 0,365
Micronuclei après la division réductionnelle (après la 1re division prégamique).........	24	4,250 ± 0,171
Micronuclei après la division équationnelle (après la 2e division prégamique).........	46	2,382 ± 0,082
Micronuclei en prophase de la 3e division prégamique............................	16	4,376 ± 0,202

nous pouvons conclure que le taux de DNA est doublé en fin de prophase de la première division méiotique. Dans nos mesures d'ailleurs des valeurs voisines de 8,974 sont fréquemment obtenues.

La moyenne pour les micronuclei après la division réductionnelle (après la première division prégamique) est 4,250 ± 0,171. La comparaison de cette moyenne avec celle des micronuclei « neutres » quiescents conduit à une valeur $t = 1,91$ inférieure au seuil 2 correspondant à une sécurité de 95 %. La différence observée entre ces deux moyennes peut être considérée comme non significative. Le taux de DNA des micronuclei après la division réductionnelle est égal à celui des micronuclei « neutres » quiescents.

Après la division équationnelle terminant la méiose, chaque conjugant présente le plus souvent huit micronuclei, dont l'un va se diviser pour donner les deux pronuclei. Dans ce cas, on observe deux groupes de valeurs en ce qui concerne la teneur en DNA. La moyenne pour le micronucleus en prophase de troisième division prégamique est 4,376 ± 0,202. La moyenne des autres micronuclei est de 2,382 ± 0,082 et correspond aux micronuclei ayant subi la deuxième division méiotique. Cette moyenne comparée à la moyenne 4,487 ± 0,184 des micronuclei neutres montre que le taux

de DNA a alors diminué de moitié. La valeur 2,383 ± 0,082 est légèrement supérieure à celle de 2,243 qu'on s'attendrait à avoir. Mais comme nous l'avons déjà remarqué ([3]), certains micronuclei après les deux divisions de la méiose ébauchent une troisième division prégamique qui serait une mitose normale, et le taux de DNA commence à augmenter.

La comparaison de la moyenne 4,376 ± 0,202 des micronuclei en prophase de troisième division prégamique avec celle des micronuclei neutres donne une valeur de $t = 0{,}888$ inférieure au seuil 2 pour une sécurité de 95 %. La différence entre ces deux moyennes n'est donc pas significative.

De même la comparaison entre les moyennes des micronuclei en prophase de troisième division prégamique et des micronuclei résultant de la première division méiotique donne une valeur de $-t = 1$ inférieure au seuil 2,030 correspondant à 38 degrés de liberté pour une sécurité de 95 %. La différence entre ces moyennes est là aussi non significative. Le taux de DNA au cours de cette prophase de troisième division prégamique est donc le même que celui des micronuclei neutres et des micronuclei résultant de la division réductionnelle.

3. *Conclusions.* — Si nous admettons que le taux de DNA des micronuclei neutres (donc la valeur diploïde) est de 4,487 ± 0,184, les valeurs voisines de 8,974 rencontrées pour les micronuclei en prophase de division réductionnelle montrent que la charge en DNA est environ le double de celle des micronuclei neutres. La moyenne 4,250 ± 0,171 des micronuclei après la division réductionnelle est approximativement la moitié de la valeur des micronuclei en prophase de cette division et voisine de celle des micronuclei neutres. La valeur 2,382 ± 0,082 des micronuclei après la division équationnelle de la méiose est sensiblement la moitié du taux de DNA des micronuclei résultant de la division réductionnelle.

Au cours de la méiose chez ce Cilié, il semble qu'on puisse conclure à un rapport 4 : 2 : 1. Celui-ci a été trouvé au cours de dosages photométriques sur la lignée germinale chez les Métazoaires entre les « cytes » de premier ordre, les « cytes » de second ordre et les « tides ».

Il faut aussi remarquer que la troisième division prégamique, qui donne naissance normalement aux deux pronuclei, se fait avec une augmentation de taux de DNA. Celui-ci double au cours de cette prophase. On a ici un rapport 1 : 2 : 1 ce qui correspondrait à une mitose normale.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

([1]) L. Lison et J. Pasteels, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1607.
([2]) K. Patau, *Chromosoma*, 5, 1952, p. 341.
([3]) J. Pieri, 1965 (sous presse).
([4]) F. Schrader et C. Leuchtenberger, *Exp. Cell. Res.*, 3, 1950, p. 136.
([5]) B. R. Seshachar, *Nature*, London, 165, 1950, p. 848.
([6]) H. Swift, *Physiol. Zool.*, 23, 1950, p. 169.
([7]) P. M. B. Walker et H. B. Yates, *Proc. Roy. Soc. London.*, 140, 1952, p. 274.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Effet des variations du pH urinaire sur la substance fondamentale intertubulaire de la médullaire rénale du Rat albinos.* Note (*)

de M. **Manfred Gabe**, Mlle **Marie Peltier**, MM. **Berthold Schramm** et **Gabriel Richet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le point isoélectrique de la substance fondamentale intertubulaire, étudié histochimiqueemnt, est différent selon que l'urine est alcaline ou acide; joint à l'existence d'un gradient corticopapillaire de coloration, ce fait traduit la participation des espaces intertubulaires de la médullaire à la réalisation du pH définitif de l'urine.

Les très nombreux auteurs qui ont appliqué à l'étude du rein des Mammifères les techniques de l'histologie classique, de l'histochimie et de la cytologie infrastructurale se sont surtout préoccupés des caractères morphologiques du néphron; l'ensemble des structures intertubulaires autres que les vaisseaux a été quelque peu négligé. La raison en est probablement l'interprétation classique du fonctionnement rénal, dans l'esprit de laquelle aucun phénomène se déroulant dans la partie intertubulaire du parenchyme rénal ne retentit directement sur la composition de l'urine. On comprend donc que les investigations classiques, inventoriées par Möllendorff (1), aient porté avant tout sur les structures fibrillaires du tissu intertubulaire.

Holmgren (2) montre la présence, entre les tubes de la médullaire rénale, de composés métachromotropes et estime qu'il pourrait s'agir de sulfomucopolysaccharides. Cette notion a été très largement confirmée [(3) à (6)]; les auteurs actuels admettent la présence, dans la substance fondamentale intertubulaire du rein des Mammifères, d'acide hyaluronique et de sulfate de chondroïtine.

Mais les données concernant la répartition de la substance fondamentale dans les différentes parties du parenchyme rénal sont moins nombreuses et moins précises. Sa plus grande abondance à proximité de la papille est signalée par certains auteurs [(3), (4)], mais ceux-ci ne semblent pas lui accorder une importance particulière.

Or, l'intervention de la médullaire rénale des Mammifères dans l'acquisition, par l'urine, de ses caractères chimiques définitifs est surabondamment démontrée et les conceptions actuelles impliquent d'importants transports de substance à travers le tissu intertubulaire de cette région. Il y avait donc lieu de reprendre l'étude de la substance fondamentale intertubulaire et de rechercher une éventuelle traduction morphologique de modifications liées à des changements de composition de l'urine.

L'expérimentation a porté sur 36 rats albinos, de souche Wistar, pesant en moyenne 200 g. Quatorze rats ont reçu, par sonde gastrique, une solution

aqueuse de méthionine, 14 autres une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, afin d'acidifier ou d'alcaliniser les urines; les huit derniers rats ont servi de témoins. Les animaux ont été sacrifiés 6 h après le début de l'expérience, les reins étant fixés par l'alcool formolé suivant Schaffer, inclus à la paraffine, débités en coupes transversales et traités, dans des conditions techniques rigoureusement standardisées, par les méthodes actuelles de mise en évidence des mucopolysaccharides acides, ainsi que par celle de Pischinger pour l'étude du point isoélectrique des constituants tissulaires.

L'examen des préparations aboutit à la confirmation des données histochimiques rappelées ci-dessus; la réaction métachromatique, la coloration au bleu Alcian, la méthode à l'hydrate de fer colloïdal montrent la présence, dans les espaces intertubulaires, de composés doués des caractères histochimiques des mucopolysaccharides acides. Leur répartition est inégale suivant les zones du parenchyme rénal; le cortex en est très pauvre, seules les membranes basales étant mises en évidence par les méthodes mentionnées. Les mucopolysaccharides intertubulaires deviennent décelables dès la médullaire externe et leur abondance augmente régulièrement, pour devenir considérable dans la partie distale de la papille, près de la pointe. Il existe donc un véritable gradient cortico-papillaire de la répartition des mucopolysaccharides acides au sein du tissu intertubulaire du rein. Les résultats de la coloration au bleu Alcian et ceux de la méthode à l'hydrate de fer colloïdal ne varient pas en fonction du pH urinaire.

L'exploration des coupes traitées par la méthode de Pischinger montre, au contraire, que les caractères physicochimiques des composés ainsi mis en évidence varient suivant le pH des urines. Lorsque cette méthode est pratiquée avec le bleu de méthylène, colorant cationique, une coloration satisfaisante de la substance fondamentale dans la papille est obtenue, chez les rats témoins et chez ceux dont les urines ont été acidifiées par administration de méthionine, pour des pH relativement bas de la solution colorante; faible à pH 2,6, cette coloration est indiscutable à pH 2,8. L'intensité de la coloration s'accroît régulièrement de la médullaire externe à la pointe de la papille; il existe donc un gradient de coloration. Dans le cas des rats dont les urines ont été rendues alcalines par administration de bicarbonate de sodium, la substance fondamentale intertubulaire de la papille ne prend le bleu de méthylène qu'à des pH nettement plus élevés, supérieurs à 3,8. Des résultats qui correspondent strictement à ceux qui viennent d'être énoncés sont obtenus lorsque la coloration est faite au ponceau cristal, colorant anionique. La substance fondamentale de la papille perd toute affinité pour le ponceau à des pH inférieurs à 3 chez les témoins et chez les rats à urines acides, alors que cette affinité persiste jusqu'aux environs de pH 4 chez les rats dont les urines ont été rendues alcalines.

L'alcalinisation des urines, obtenue par administration intragastrique de bicarbonate de sodium, va donc de pair avec une élévation du point isoélectrique de la substance fondamentale intertubulaire de la papille. L'interprétation histochimique de cette modification n'est pas aisée, puisque les techniques actuelles ne permettent pas de trancher entre deux hypothèses, dont l'une consisterait à admettre un changement de la composition chimique des constituants glucidiques de la substance fondamentale, l'autre un simple remaniement moléculaire, d'où une variation du nombre des groupements réactifs. Du point de vue physiologique, il paraît légitime de rattacher ces modifications histochimiques à des changements de pH des liquides interstitiels. Cette hypothèse est en accord avec les connaissances actuelles sur le mécanisme d'acidification de l'urine et sur la circulation dans la médullaire rénale.

En effet, l'existence d'un gradient transversal de pH de part et d'autre de la paroi des tubes collecteurs est parfaitement concevable. Dû au départ d'ions H^+ au pôle apical et d'ions HCO_3^- à leur pôle basal, ce gradient ne pourrait pas exister si la médullaire rénale était largement irriguée. Mais on sait [7] qu'il n'en est pas ainsi et que les liquides interstitiels de cette région ne sont que lentement renouvelés; il peut en résulter une accumulation d'ions HCO_3^- élevant le pH des liquides interstitiels. Signalons que l'existence de ce gradient, non encore envisagée, devrait inciter à reconsidérer les modalités de certains transferts d'ions à travers la paroi tubulaire et qu'elle permettrait d'expliquer l'élévation du pH urinaire entre la fin du tube contourné proximal et le début du tube contourné distal, phénomène connu [[8], [9]], mais non interprété. La branche descendante de l'anse de Henle est, en effet, réputée perméable et l'on comprend que le pH de l'urine s'y élève par le jeu d'échanges avec les liquides interstitiels alcalins de la médullaire.

La netteté des variations du point isoélectrique de la substance fondamentale à proximité de la pointe de la papille suggère par ailleurs que l'acidification de l'urine se poursuit jusqu'à l'extrémité distale des tubes collecteurs, hypothèse en accord avec les résultats obtenus, chez le Hamster doré, par cathétérisme des canaux collecteurs [[10], [11]]. L'existence du gradient de pH envisagé ici serait, en outre, un argument de plus en faveur de l'intervention d'échanges à contre-courant qui isolent, dans une certaine mesure, la médullaire du reste de la circulation rénale. Il y a lieu de faire remarquer que nos résultats ont été obtenus en dehors de toute variation de l'hydratation de la médullaire, liée au gradient osmotique de Wirz, puisque tous les animaux ont reçu la même quantité de liquide. Le fait que les constatations rapportées ici aient pu être faites malgré la polyurie due à une ingestion importante de liquide suggère l'intensité des échanges à contre-courant d'ions HCO_3^-, même dans des conditions où l'on peut présumer de l'absence de gradient osmotique cortico-papillaire et des passages transversaux d'eau qu'il implique.

Quoiqu'il en soit, l'élévation du point isoélectrique de la substance intertubulaire, lorsque l'urine excrétée est alcaline et non plus acide, témoigne sur le plan morphologique de l'intervention directe de la médullaire dans le fonctionnement rénal des Mammifères.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) *Hdbch. mikr. Anat.*, 7, n° 1, 1930, Springer, Berlin, p. 1-328.
(2) *Z. mikr.-anat. Forsch.*, 47, 1940, p. 489-521.
(3) R. C. Buck, *Arch. Pathol.*, 58, 1954, p. 576-587.
(4) V. Preto Parvis et S. Forni, *Atti Soc. ital. Anat.*, 15, 1953, p. 1-4.
(5) J. C. Morard, G. Lagrue, P. Meyer et J. Bariéty, *Pathol. Biol.*, 11, 1963, p. 55-63.
(6) W. Graumann, *Hdbch. Histochemie*, 2, n° 2, 1964, G. Fischer, Stuttgart, p. 1-743.
(7) H. Wirz, B. Hargitay et W. Kuhn, *Helv. Physiol. Acta*, 9, 1951, p. 196-207.
(8) P. Morel, M. Guinnebault et C. Amiel, *Helv. Physiol. Acta*, 18, 1960, p. 183-192.
(9) G. Giebisch, E. E. Windhager et R. R. Pitts, *Biology of Pyelonephritis* (E. L. Quinn et E. H. Kass, direct.), p. 277.
(10) C. V. Gottschalk, W. E. Lassiter et M. Mylle, *Amer. J. Physiol.*, 198, 1960, p. 581-585.
(11) K. J. Ullrich, *Circulation*, 21, 1960, suppl. 5, p. 869-876.

(*Laboratoire d'Évolution, Faculté des Sciences,*
105, boulevard Raspail, Paris, 6e,
Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Paris,
et Service de Néphrologie, Hôpital Tenon,
4, rue de la Chine, Paris, 20e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude de la réaction immunologique croisée entre la gonadotropine chorionique et la gonadotropine lutéinisante hypophysaire humaines.* Note (*) de MM. **Claude Robyn** (**), **Pierre Leleux** et **Pierre-Olivier Hubinont**, présentée par M. Robert Courrier.

L'obtention d'immunsérums de lapin spécifiques de la gonadotropine chorionique (HCG), nous a permis de mettre en évidence une réaction croisée entre cette hormone et la gonadotropine lutéinisante hypophysaire (LH). La démonstration est basée sur les tests classiques d'immunoprécipitation en gélose, et des tests de neutralisation *in vivo* et *in vitro* de l'activité gonadotrope de ces deux hormones pratiqués sur des rats immatures hypophysectomisés.

Plusieurs auteurs [(1) à (4)] ont déjà soutenu la conception d'une parenté antigénique entre l'HCG et les gonadotropines hypophysaires, en particulier la LH. Mais, le plus souvent, l'absence de contrôle de la spécificité des réactions immunologiques ne permettait pas d'exclure l'intervention d'anticorps dirigés contre des traces d'hormones hypophysaires contaminant les extraits d'urine de femmes enceintes (5).

Ceci nous a conduits à préparer des immunsérums de lapin spécifiques du HCG. Des sérums précipitants sont obtenus chez le Lapin par immunisation au moyen de préparations commerciales de HCG (Prégnyl Organon : 3 500 U. I./mg). Ceux-ci renferment à côté des anticorps spécifiques de l'hormone et neutralisant son activité biologique, des anticorps dirigés contre six ou sept impuretés [(4), (6)]. En épuisant les immunsérums par des extraits protéiques secs d'urine de femmes non enceintes, il est aisé de se débarrasser des anticorps indésirables. En effet, les immunsérums ainsi traités manifestent avec tous les extrait d'urine de femmes enceintes étudiés, une réaction immunologique monospécifique se traduisant dans les tests d'immunodiffusion en gélose par la formation d'une seule ligne de précipitation, située à l'immunoélectrophorèse dans la zone de migration des α_2-globulines lentes et donnant les réactions histochimiques des glycoprotéines. Ces immunsérums épuisés neutralisent totalement *in vivo* et *in vitro*, l'activité biologique du HCG (tableau ci-joint) (4). En outre, appliqués à la technique de l'inhibition de l'hémagglutination passive, ils permettent d'étudier l'excrétion urinaire du HCG au cours de la grossesse normale et de retrouver des valeurs dont l'évolution est identique à celles obtenues par les méthodes biologiques (4). Enfin, ces mêmes immunsérums ont permis de mettre en évidence le HCG dans le syncytiotrophoblaste des placentas jeunes par la méthode de l'immunofluorescence (7). Toutes ces expériences établissent que la réaction immunologique monospécifique observée *in vitro*, met en jeu l'hormone chorionique proprement dite.

					In vivo.				*In vitro.*	
	1.	2.	3	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Prostates ventrales (mg)...	2,3	4,8	4,4	17,0	13,4	3,9	7,9	3,6	12,6	3,0
	4,2	4,7	4,2	20,3	19,1	5,4	12,3	2,4	10,9	7,1
	4,8	4,5	6,1	10,8	13,2	3,4	15,4	2,8	14,2	3,9
	4,8	3,2	5,0	12,8	15,6	4,3	9,8	5,0	12,4	2,9
	5,4	5,4	4,0	12,4	14,2	4,4	11,1	4,6	12,1	3,8
$\bar{X}$	4,3	4,5	4,7	14,7	15,1	4,3	11,3	3,7	12,4	4,1
s_X	1,2	0,8	0,8	3,9	2,4	0,7	2,8	1,1	1,2	1,7
$s_{\bar{X}}$	0,5	0,3	0,3	1,7	1,0	0,3	1,2	0,5	0,5	0,7

1, Solution physiologique.
2, Sérum de lapin non immunisé (0,05 ml).
3, Sérum de lapin anti-HCG spécifique (0,05 ml).
4, HCG (4 U. I.) dans la solution physiologique.
5, HCG (4 U. I.) et sérum de lapin non immunisé (0,05 ml).
6, HCG (4 U. I.) et sérum de lapin anti-HCG spécifique (0,05 ml).
7, HHG (18 μg) et sérum de lapin non immunisé (0,05 ml).
8, HHG (18 μg) et sérum de lapin anti-HCG spécifique (0,05 ml).
9, HHG (18 μg) et sérum de lapin non immunisé (0,02 ml).
10, HHG (18 μg) et sérum de lapin anti-HCG spécifique (0,02 ml).

$\bar{X}$, moyenne des valeurs individuelles; s_X, écart type; $s_{\bar{X}}$, erreur standard de la moyenne.

(1, 2, 3, 6, 8, 10) *versus* (4, 5, 7, 9), F = 264***.
(4, 5) *versus* (7, 9), F = 4,16*.

Ces immunsérums anti-HCG épuisés révèlent également à l'immuno-électrophorèse, dans une préparation de gonadotropines extraites de l'urine de femmes ménopausées (HMG Organon) et dans une préparation de gonadotropines extraites d'hypophyses humaines selon la méthode de Bettendorf (HHG), une ligne de précipitation occupant, dans la zone de migration des α_2-globulines lentes, une position identique à celle du HCG. De plus, lorsque dans un test d'Ouchterlony, les préparations HCG, HMG et HHG diffusent côte à côte, vis-à-vis d'un même immunsérum anti-HCG spécifique, les lignes de précipitation fusionnent parfaitement l'une dans l'autre en donnant des images d'identité totale entre le HCG et l'α_2-globuline lente des préparations HHG et HMG. Dans le but de préciser si cette α_2-globuline lente s'identifie à la gonadotropine hypophysaire LH, nous nous sommes adressés à des tests de neutralisation *in vivo* et *in vitro* de l'activité LH par nos immunsérums. L'expérience majeure résumée dans le tableau ci-joint a été réalisée grâce à la collaboration de E. Diczfalusy [8]. L'activité lutéinisante a été estimée par le test de l'augmentation du poids de la prostate ventrale chez le rat immature hypophysectomisé [9]. Lorsque la neutralisation a été pratiquée *in vivo*, préparations hormonales et sérums de lapins ont été injectés successivement à 30 mn d'intervalle et à des endroits différents de la surface cutanée de l'animal. Lorsque la neutralisation a été pratiquée *in vitro*, la préparation hormonale a été incubée en présence du sérum pendant 15 mn à 37°, puis pendant 30 mn à + 4°. Avant injection à l'animal, le précipité a été éliminé par centri-

fugation à 3 000 t/mn pendant 15 mn à + 4°. Au sein de chaque groupe, la répartition gaussienne des logarithmes des valeurs observées a été appréciée par le test des Rankits [10]. L'homogénéité des variances a été contrôlée par le test de Bartlett. L'étude statistique des résultats conduite sur les logarithmes par l'analyse de la variance, permet d'établir les conclusions suivantes :

1° Le sérum de lapin non immunisé et le sérum de lapin anti-HCG spécifique *seuls* n'ont aucune action.

2° Le sérum de lapin non immunisé ne modifie pas l'augmentation du poids de la prostate ventrale consécutive à l'injection des préparations HCG et HHG. Notons que ce sérum a été traité par les extraits protéiques secs d'urine de femmes non enceintes, de la même manière que le sérum de lapin anti-HCG.

3° 0,05 ml de sérum de lapin anti-HCG spécifique neutralise totalement *in vivo* l'activité lutéinisante d'au moins 4 U. I. d'HCG et d'au moins 18 μg de la préparation HHG.

4° 0,02 ml du sérum de lapin anti-HCG spécifique neutralise totalement *in vitro* l'activité lutéinisante d'au moins 18 μg de la préparation HHG.

Dans une autre série d'expériences, pratiquées cette fois sur des rats immatures non hypophysectomisés, nous avons observé que les immunsérums anti-HCG spécifiques neutralisaient également, *in vivo* et *in vitro*, l'activité lutéinisante de la préparation HMG.

Enfin, les immunsérums anti-HCG spécifiques mettent en évidence dans l'antéhypophyse humaine, par la technique de l'immunofluorescence, une catégorie de cellules glandulaires décrites par Herlant [11] sous le terme de cellules δ et depuis longtemps présumées gonadotropes [12].

Parallèlement, nous avons réussi à obtenir des immunsérums de lapin à partir de la préparation hypophysaire HHG. A l'immunoélectrophorèse, ceux-ci mettent en évidence dans les extraits d'urine de femmes enceintes l'arc de précipitation du HCG. En outre, ils neutralisent *in vivo* et *in vitro*, l'activité lutéinisante des préparations HCG, HMG et HHG, testée par l'augmentation du poids de la prostate ventrale chez le rat immature non hypophysectomisé. La spécificité de ces sérums anti-HHG sera discutée ultérieurement.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

(**) Aspirant du F.N.R.S.

(1) N. R. Mougdal et C. H. Li, *Nature*, 191, 1961, p. 192.

(2) L. Wide, *Acta Endocr.*, 35, 1962, suppl. 70.

(3) D. A. Goss et J. Lewis, *Endocr.*, 74, 1964, p. 83.

(4) Cl. Robyn, *Rev. Belge Path. Exp.* (sous presse).

(5) C. Isersky, B. Lunenfeld et M. C. Shelesnyak, *Life Sci.*, 7, 1962, p. 337.

(6) Cl. Robyn, J. M. Limbosch et P. O. Hubinont, *Rev. franç. Et. Clin. Biol.*, 10, 1965, p. 191.

(7) Y. Bossaert, Cl. Robyn, J. M. Limbosch, H. Heuse-Henry et P. O. Hubinont, *Rev. franç. Et. Clin. Biol.* (sous presse).

(8) Hormonlaboratoriet, Karolinska Sjukhuset, Stockholm.

(9) E. Diczfalusy, B. Hogberg et A. Westman, *Acta Endocr.*, 5, 1950, p. 226.

(10) L. Martin, *Meth. of inf. in Med.*, 1, 1962, p. 38.

(11) M. Herlant, *Bull. Soc. Roy. Belge Gynéc. Obstét.*, 28, 1958, p. 69.

(12) Cl. Robyn, Y. Bossaert, P. O. Hubinont, J. L. Pasteels et M. Herlant, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1226.

(*Laboratoire d'Immunohématologie, Université Libre de Bruxelles, Faculté de Médecine,* 7, *rue Héger-Bordet, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Évolution de la teneur en progestérone des corps jaunes de Truie pendant le cycle œstral et la gestation.* Note (*) de M. **Pierre Rombauts**, Mme **Françoise Pupin** et M. **Michel Terqui**, présentée par M. Robert Courrier.

La teneur en progestérone du tissu lutéal chez la Truie a une allure caractéristique au cours du cycle œstral : augmentation régulière les premiers jours, baisse nette vers le 7e jour, maximums moyens de 65 μg/g et diminution brutale entre le 14e et le 16e jour. Les valeurs restent au contraire élevées pendant toute la durée de la gestation.

Chez les animaux domestiques on ne peut suivre la synthèse des hormones stéroïdes progestogènes, comme chez l'Homme, par l'étude d'un métabolite urinaire. Ceux-ci sont nombreux et encore mal identifiés. Watanabe et coll. (1) n'ont pas trouvé de prégnanediol ni de prégnanetriol parmi les métabolites urinaires de la progestérone-4-^{14}C chez la Vache. Malgré les quantités assez importantes des dérivés du prégnane trouvés par Mayer et coll. (2) chez la Truie nous n'avons pu déceler de prégnanediol dans l'urine de cette espèce. Les taux de progestérone dans le sang périphérique ne semblent pas un critère sûr de la production d'hormone car ils ne sont pas toujours en corrélation avec les teneurs dans le tissu lutéal ni avec celles du sang efférent de l'ovaire (3).

En revanche, la teneur en progestérone des corps jaunes semble un bon indice de la synthèse dans ce tissu. La vitesse de renouvellement de la progestérone dans l'ovaire est en effet très rapide, quelques minutes (4), et on a trouvé une bonne corrélation entre les concentrations dans le tissu lutéal et les quantités d'hormone dans le sang veineux ovarien [(3), (5)].

Des déterminations chimiques de progestérone ont déjà été effectuées dans l'ovaire des Porcins par Loy et coll. (6), Duncan et coll. (7) et Erb et coll. (8). Avant d'aborder l'étude du fonctionnement du tissu lutéal dans des conditions physiologiques particulières, nous avons voulu compléter les résultats de ces auteurs, notamment en ce qui concerne le cycle œstral.

La technique de dosage a été décrite antérieurement (9). Elle dérive de la méthode de Short (10) en effectuant la détermination finale sous forme de dinitrophénylhydrazone. Cette coloration améliore la sensibilité et la fidélité de la méthode. Le pourcentage de récupération est de 90 %. La quantité de progestérone restant dans le tissu pendant l'extraction initiale ne dépasserait pas 4 % selon Stormshak (11).

Les R_f dans différents systèmes, soit en chromatographie sur papier, soit en chromatographie sur couche mince de silice, et les réactions colorées caractéristiques nous ont montré que le principal stéroïde du tissu lutéal chez la Truie était la progestérone. Nous n'avons par contre pu déceler ni 17 α-hydroxy-progestérone, ni 20 α ou 20β-hydroxy-prégna-4 ène 3-one. Un autre composé est néanmoins présent, à des concentrations voisines

de 5 à 10 % de celles de la progestérone mais nous n'avons pu encore l'identifier.

Les résultats portés dans les tableaux I et II sont les valeurs corrigées et correspondent à l'ensemble des deux ovaires. La concentration en progestérone du tissu lutéal semble le meilleur critère pour suivre l'évolution de la sécrétion car la progestérone totale des ovaires dépend du nombre d'ovulations, et la taille des corps jaunes est trop variable pour que la quantité de progestérone par corps jaune soit toujours significative.

TABLEAU I.

Contenu en progestérone des corps jaunes au cours du cycle œstral (ensemble des deux ovaires et cycle ajusté à 20 jours).

Stade du cycle (jours) (*).	Nombre d'animaux.	Nombre moyen de C. J.	Poids moyen d'un C. J. (mg).	Progestérone totale (µg).	Progestérone par C. J. (µg/C. J.).	Progestérone (µg/g).	Erreur type ou extrêmes.
1	2	14,5	74	10,6	0,72	9,8	± 3,3
2	3	15,6	96	49	3,0	31	± 3,8
3	2	18	206	154	8,4	40	± 9,5
4	5	11,4	260	114	11,7	45,6	± 7,7
7	4	16,8	467	182	10,5	23,3	± 5,9
10-12	7	16,7	440	435	26,2	62	± 6,8
13	5	14,2	487	465	33,2	65,6	± 11,2
15	1	10	359	14,3	1,4	3,9	–
16	1	18	338	10,9	0,6	1,8	–
17	2	15	191	0	0	0	–
19	2	13,5	119	2,9	0,2	3,4	–

(*) Le jour 0 correspond à l'apparition de l'œstrus.

TABLEAU II.

Contenu en progestérone des corps jaunes pendant la gestation (ensemble des deux ovaires).

Stade de gestation (jours).	Nombre d'animaux.	Nombre moyen de C. J.	Poids moyen d'un C. J. (mg).	Progestérone totale (µg).	Progestérone par C. J. (µg/C. J.).	Progestérone (µg/g).	Erreur type ou extrêmes.
8-10	2	14	579	448	31	53	± 6
18-21	4	11,7	521	418	34,7	70	± 3
27-30	3	16,3	342	336	20,3	62	± 8,7
40-41	3	10,3	503	253	23,6	47	± 5
48-55	6	13,7	410	348	25,5	63	± 2,3
68-70	5	18,8	383	318	17	46	± 6
89-91	2	13,5	433	342	27	62	± 12
99	3	15	395	295	19,6	50	± 1,2
109-110	4	15,2	442	366	25	58	± 9,7

Cycle œstral. — L'étude a porté sur 34 truies et sur 20 d'entre elles les corps jaunes des ovaires droits et gauches ont été analysés séparément. La durée des cycles étant variable d'un animal à l'autre (19 à 22 jours) les résultats résumés dans le tableau I ont été ramenés à un cycle de 20 jours

pour permettre une meilleure appréciation de l'évolution du tissu en fin de cycle. Trois aspects de l'évolution des teneurs en progestérone au cours du cycle méritent d'être soulignés :

1. La synthèse d'hormone commence dans les 24 h suivant le début de l'œstrus. La concentration dans le tissu lutéal augmente régulièrement et a déjà atteint des valeurs élevées le 4e jour, 45 μg/g.

2. Le 7e jour les concentrations sont significativement plus faibles (23,3μg/g) qu'au 4e jour. C'est à cette époque que se termine la croissance du tissu lutéal. Ce phénomène peut donc s'expliquer soit par un retard de la synthèse hormonale sur la croissance pondérale du tissu, soit par une augmentation temporaire de la vitesse de libération d'hormone dans le sang. Gomes et coll. [3] ont observé une diminution semblable de concentration au 8 et 9e jour du cycle chez la Vache, et ceci permet d'expliquer l'absence de corrélation observée par Loy et coll. [6], entre la quantité totale de tissu lutéal et la concentration de ce tissu en progestérone.

3. L'arrêt de la synthèse hormonale paraît brutal chez la Truie et se produit avant la régression des corps jaunes. Suivant la durée des cycles œstraux, le 14e ou le 15e jour nous trouvons soit des valeurs très faibles (1,8 à 3,9 μg/g) soit des valeurs maximales (71,7 et même 92,6 μg/g) mais pas de valeurs intermédiaires indiquant une baisse progressive de la sécrétion. On peut donc dire que pour un cycle de 20 jours (tableau I) la synthèse d'hormone progestative s'arrête au cours du 14e jour.

Gestation. — Les résultats concernant la gestation sont résumés dans le tableau II. L'étude a porté sur 32 truies dont 19 avec analyse séparée des ovaires droits et gauches. Comparée à celle du cycle la production hormonale est beaucoup plus régulière. Entre le 10e jour de gestation et le 5e jour avant la parturition, la concentration en progestérone des corps jaunes reste toujours supérieure à 40 μg/g.

Les valeurs moyennes (40 à 60 μg/g) sont comparables à celles trouvées par les autres auteurs [[6], [7]]. Par contre, nous n'avons pas observé de valeurs aussi élevées que celles de Duncan et coll. [7] au 48e jour de gestation, ni de baisse progressive de la sécrétion avant le 110e jour. Le maintien de cette forte sécrétion de progestérone est en accord avec le fait que l'ovaire est indispensable pendant toute la durée de la gestation chez les Porcins. Les valeurs minimales enregistrées se situent vers le 40e et le 70e jour de gestation [8].

Le coefficient de corrélation linéaire entre le contenu global des corps jaunes en progestérone et le poids de tissu est de 0,54. Que ce soit pendant le cycle ou pendant la gestation, il n'y a pas de différence significative de concentration en progestérone entre les corps jaunes de l'ovaire droit et gauche.

En résumé, pendant le cycle œstral, la production maximale de progestérone n'a lieu que pendant un temps limité, au maximum 6 jours, du 8^e

au 14e jour. Au contraire, pendant la gestation, malgré de faibles variations temporaires, les concentrations d'hormone restent élevées. Au moment du fonctionnement maximal du tissu lutéal les quantités totales de progestérone des deux ovaires se situent entre 350 et 450 μg.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) S. Watanabe, R. I. Dorfman, R. Cragle et M. Hayano, *Stéroïds*, suppl. I, 1965, p. 207.

(2) D. T. Mayer, B. Glasgow et A. Gawienowski, *J. Anim. Sc.*, 20, 1961, p. 66.

(3) W. Gomes, V. Estergreen, O. Frost et R. Erb, *J. Dairy Sc.*, 46, 1963, p. 553.

(4) R. Short *in* C. Gray et A. Bacharach, *Hormones in blood*, Academic Press, 1961, p. 379.

(5) F. Stormshak, E. Inskeep, J. Lynn, A. Pope, et L. Casida, *J. Anim. Sc.*, 22, 1963, p. 1021.

(6) R. Loy, W. Mc Shan, H. Self et L. Casida, *J. Anim. Sc.*, 17, 1958, p. 405.

(7) G. Duncan, A. Bowerman, W. Hearn et R. Melampy, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 104, 1960, p. 17.

(8) R. Erb, J. Nofziger, F. Stormshak et J. Johnson, *J. Anim. Sc.*, 21, 1962, p. 562.

(9) P. Rombauts et C. Piton, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 3, 1963, p. 437.

(10) R. V. Short, *J. Endocrin.*, 16, 1958, p. 415.

(11) F. Stormshak, M. Hunt et R. Erb, *J. Dairy Sc.*, 44, 1961, p. 300.

(Institut National de la Recherche Agronomique,
Laboratoire des Métabolismes, C. N. R. Z.,
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Détection radioautographique de protéines nouvellement synthétisées à partir de leucine-*^{3}H *dans les mitochondries du foie et du rein chez le Rat.* Note (*) de MM. **Bernard Droz** et **Michel Bergeron** [1], présentée par M. Antoine Lacassagne.

La radioautographie combinée à la microscopie électronique a permis la mise en évidence de grains d'argent sur les mitochondries à des temps variant entre 10 mn et 6 h après l'injection de L-leucine-^{3}H. On en déduit que, dans les cellules hépatiques et les cellules des tubes contournés du rein, les mitochondries sont le siège d'une élaboration probablement continue de protéines.

La radioautographie a révélé que, dans le cytoplasme, la synthèse des protéines prédomine dans l'ergastoplasme [10]. Cette donnée a été par la suite pleinement confirmée par la microscopie électronique combinée à la radioautographie. Incidemment cette technique a permis de signaler sur les mitochondries la présence de quelques grains d'argent [(3), (9), (11)].

Par ailleurs, l'existence d'une synthèse protéique a été démontrée *in vivo* (6) et *in vitro* [(7), (8)] dans des particules dont les propriétés de sédimentation sont identiques à celles des mitochondries.

Nous avons pensé que la radioautographie combinée à la microscopie électronique devrait permettre une identification incontestable des mitochondries contenant des protéines nouvellement synthétisées.

Technique. — Quatre rats mâles pesant 37 ± 1 g ont reçu une injection intrapéritonéale de L-leucine-4,5 ^{3}H (activité spécifique : 5 000 mCi/mM) à raison de 2 mCi par animal. Les animaux ont été sacrifiés 10, 30, 90 mn et 6 h après l'injection. Le foie et le rein ont été fixés dans la glutaraldéhyde à 2 %, puis postfixés dans le tétraoxyde d'osmium. Après inclusion dans l'épon, les coupes ont été radioautographiées, les unes au moyen de l'émulsion Ilford L 4 (diamètre du grain vierge : 1400 Å), les autres au moyen de l'émulsion Gevaert NUC 307 (diamètre du grain vierge : 700 Å) (5).

Le comptage des grains sur les mitochondries a été effectué sur des photographies à faible grossissement ($\times 4$ 000) prises systématiquement sur toutes les cellules présentant un noyau en coupe (tableau I).

Résultats. — Dès 10 mn, la réaction se produit d'emblée sur l'ergastoplasme et sur un certain nombre de mitochondries dans les cellules des tubes contournés proximaux (*fig.* 2) et distaux (*fig.* 1) du rein, les lymphocytes (*fig.* 3) et les cellules hépatiques (*fig.* 5, 6, 7 et 9). Les lysosomes ne sont pas marqués à ce temps.

Entre 30 mn et 6 h, la réaction persiste sur les mitochondries, tandis qu'elle décroît sur l'ergastoplasme (*fig.* 4, 8, 10-13). L'appareil de Golgi est souvent marqué (*fig.* 13).

L'utilisation de l'émulsion à grains fins NUC 307 permet de localiser les grains d'argent, soit sur la région centrale des mitochondries qui contient la matrice et les crêtes, soit sur leur région périphérique, constituée par les membranes (*fig.* 9-13).

Explication des Planches.

Planche I.

Radioautographies en microscopie électronique
obtenues 10 et 30 mn après injection de leucine -^{3}H. Émulsion Ilford L_4.
er, ergastoplasme; G, appareil de Golgi; gly, glycogène;
m, mitochondrie; mb, membrane basale; N, noyau.

Fig. 1. — Tube contourné distal du rein 10 mn après l'injection. Les mitochondries marquées (flèches) sont distribuées à l'apex et à la base des cellules.

Fig. 2. — Tube contourné proximal du rein 10 mn après l'injection. La réaction radioautographique prédomine sur les mitochondries comme à la figure 1.

Fig. 3. — Lymphocyte trouvé dans le foie 10 mn après l'injection. Outre le noyau et l'appareil de Golgi, on note la présence de grains sur les mitochondries (flèches).

Fig. 4. — Cellule hépatique 30 mn après l'injection. La réaction radioautographique se manifeste sur la chromatine du noyau et l'ergastoplasme. Parmi les nombreuses mitochondries marquées (flèches) certaines sont entourées par du glycogène.

Planche II.

Radioautographie en microscopie électronique de mitochondries de cellules hépatiques obtenues 10 et 30 mn après injection de leucine-^{3}H. Émulsion Ilford L_4.

Fig. 5, 6 et 7. — Mitochondries de cellules hématiques 10 mn après l'injection. Noter la présence de grains d'argent sur les mitochondries dont certaines sont isolées de l'ergastoplasme par du glycogène.

Fig. 8. — Mitochondries d'une cellule hépatique 30 mn après l'injection. Les grains visibles à droite et à gauche de la figure se superposent à des mitochondries; le grain situé au centre est localisé sur l'ergastoplasme.

Planche III.

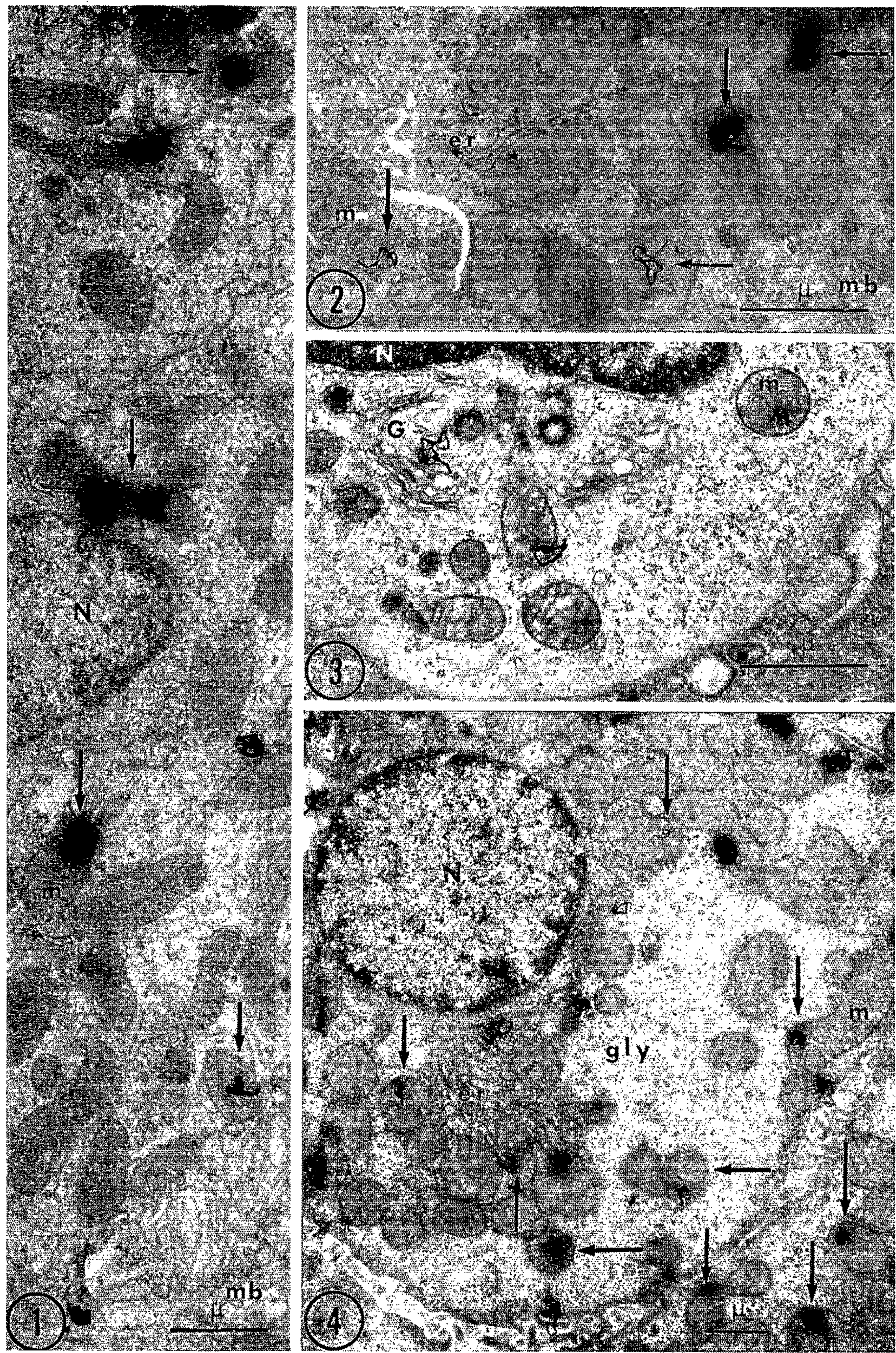
Radioautographies en microscopie électronique de mitochondries de cellules hépatiques obtenues à l'aide de l'émulsion Gevaert NUC 307.

Fig. 9. — Cellule hépatique 10 mn après l'injection de leucine-^{3}H. Les grains d'argent se distribuent sur l'ergastoplasme et les mitochondries.

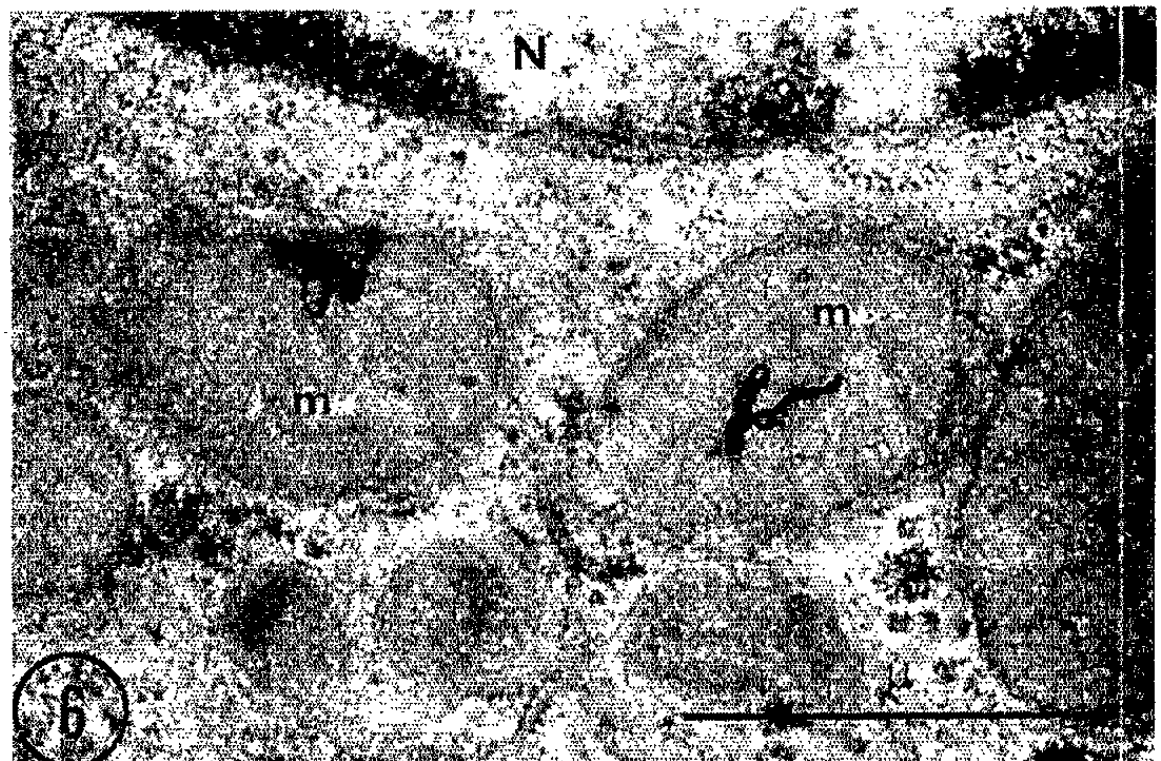
Fig. 10. — Mitochondries d'une cellule hépatique 90 mn après l'injection de leucine-^{3}H. Noter que l'émulsion NUC 307 fournit un nombre plus élevé de grains par mitochondrie que l'émulsion Ilford L_4.

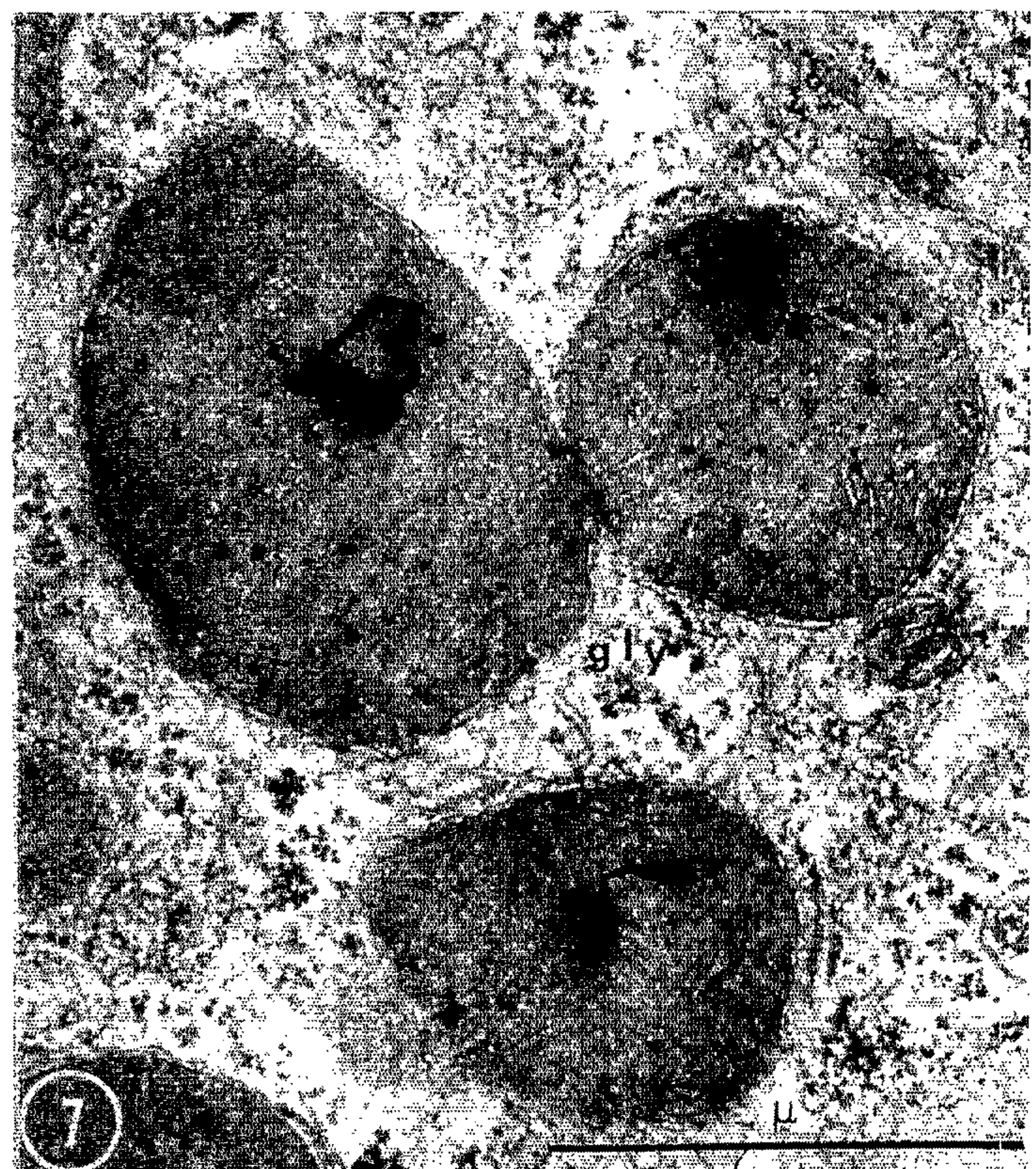
Fig. 11, 12 et 13. — Mitochondries de cellules hépatiques 6 h après l'injection de leucine-^{3}H. Les grains d'argent sont principalement situés dans la région centrale des mitochondries. Noter cependant la présence de grains chevauchant les mitochondries et l'ergastoplasme (*fig.* 12).

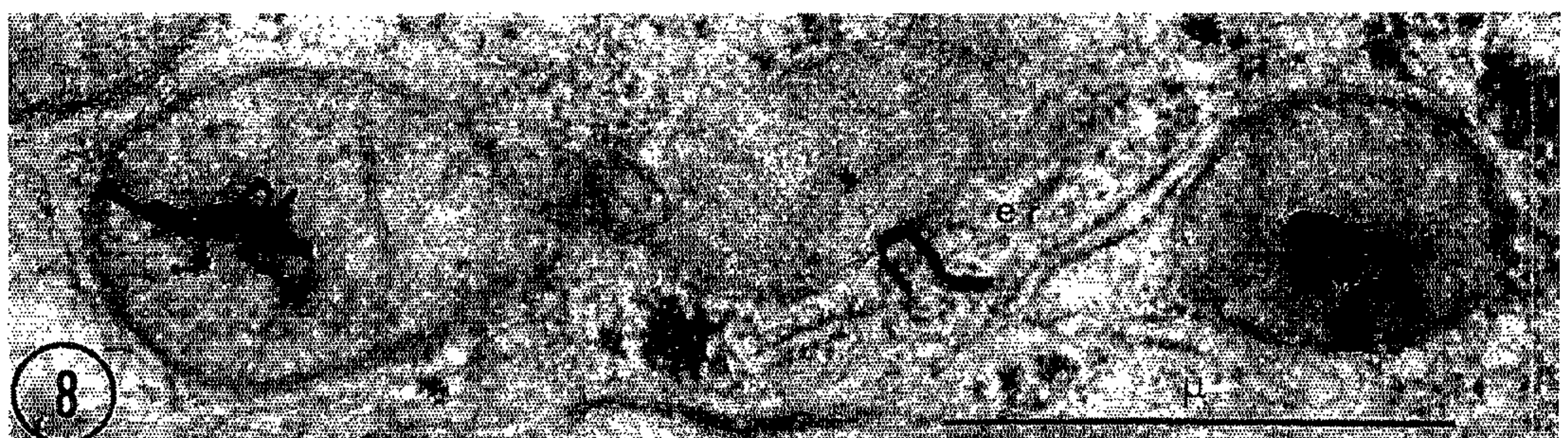
Sur la figure 13, remarquer au-dessus de la mitochondrie marquée la réaction sur l'appareil de Golgi.

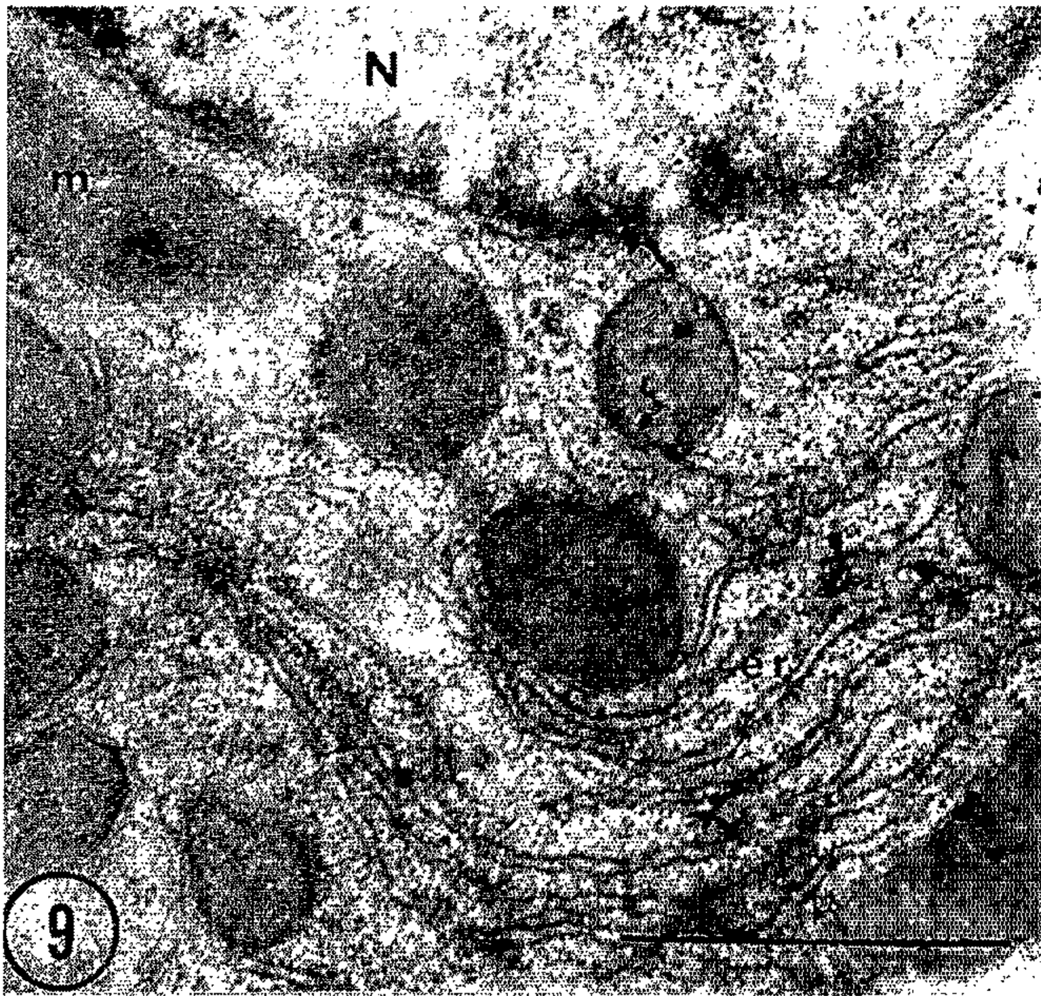

N
m
mb
μ
1
er
m
2
G
3
gly
4

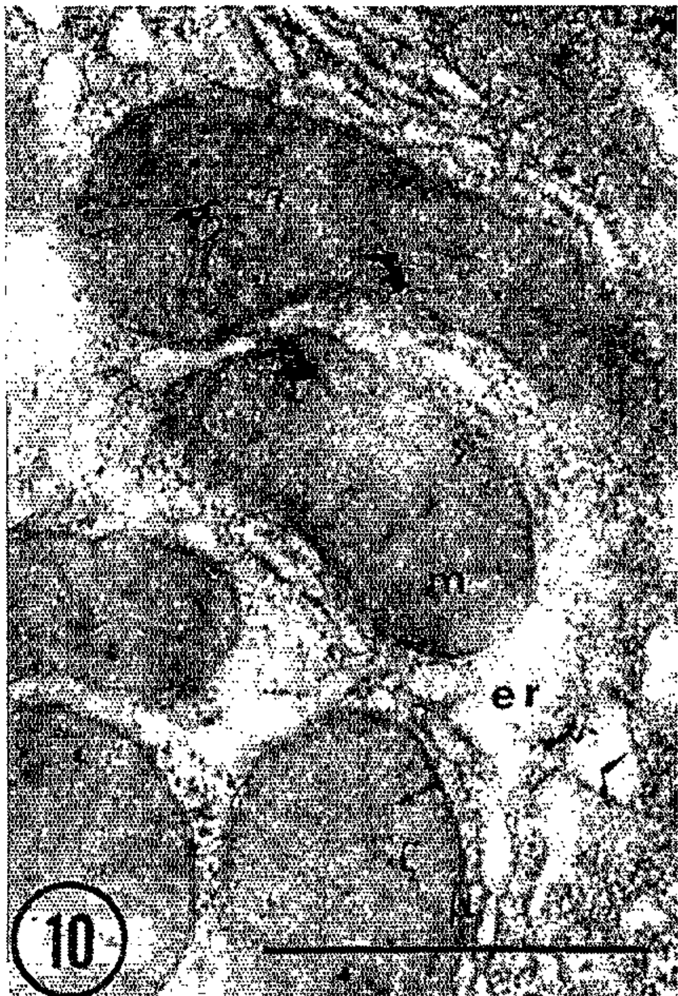

gly
5
μ


N
m
m
6
μ

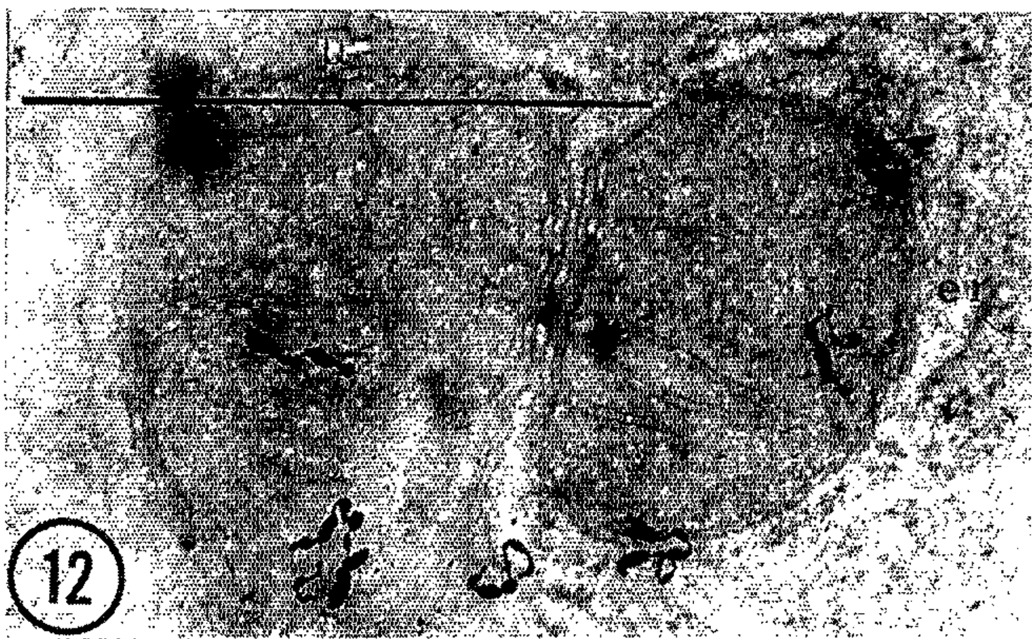

gly
7
μ


er
8
μ


N
m
er
9


m
er
10


er
11


er
12

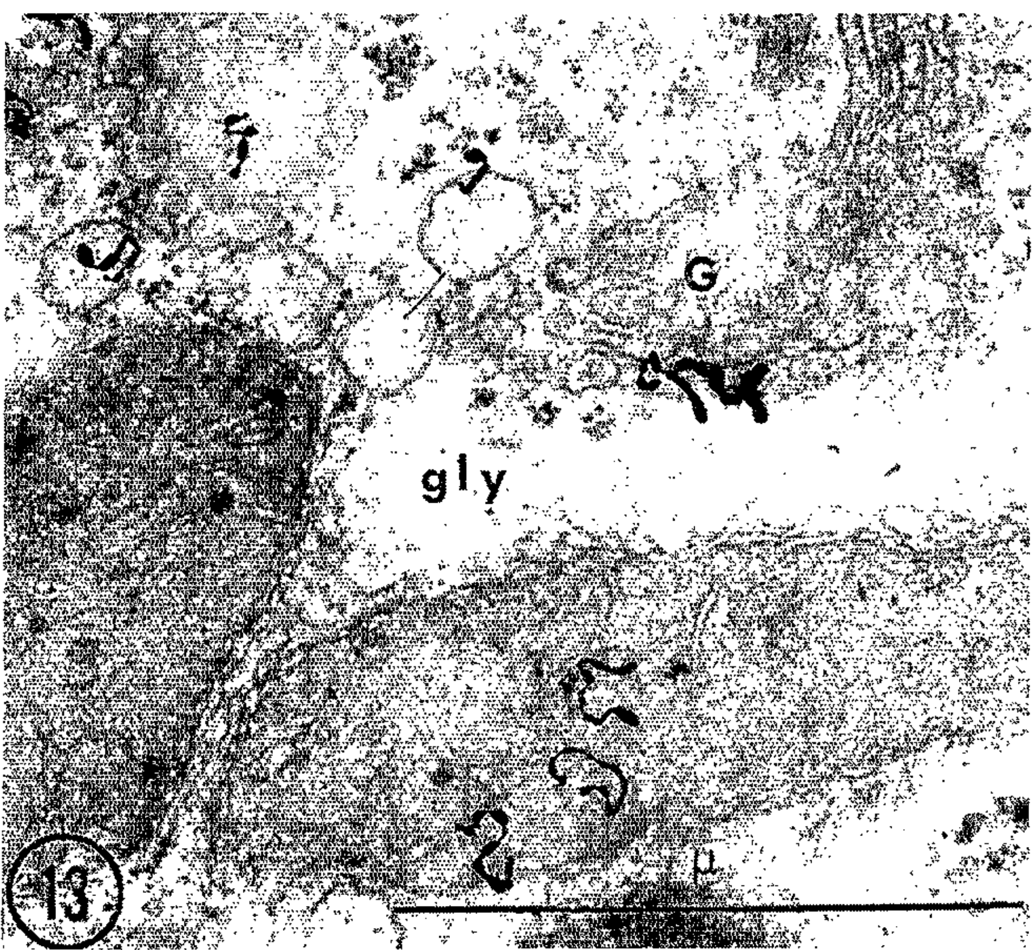

G
gly
13

TABLEAU I.

Répartition des grains comptés sur les mitochondries du foie.

	Nombre de sections de mitochondries présentant						
	0 grain.	1 grain.	2 grains.	3 grains.	4 grains.	χ^2.	P.
10 minutes :							
Nombre trouvé.....	2551	469	51	4	0	1,928	>0,50
» prévu (*)...	2543,6	483,1	45,9	2,9	0,1		
30 minutes :							
Nombre trouvé.....	2509	509	51	2	0	1,221	>0,50
» prévu (*)...	2511,2	504	50,7	4,0	0,2		
90 minutes :							
Nombre trouvé.....	2585	630	73	6	0	0,487	>0,90
» prévu (*)...	2588,5	623,8	75,2	6,0	0,4		
6 heures :							
Nombre trouvé.....	1968	415	50	5	0	1,607	>0,50
» prévu (*)...	1961,6	425,7	46,2	3,3	0,2		

(*) Le nombre prévu correspond à une répartition théorique des grains selon la distribution de Poisson.

Le pourcentage de mitochondries marquées dans le foie et le rein se maintient autour de 20 % entre 10 mn et 6 h après l'injection de leucine -^{3}H. Le nombre de grains par mitochondrie (tableau I), correspond à une distribution de Poisson et est indépendant de la position des mitochondries dans les cellules.

Discussion. — Lors de la préparation des tissus pour la radioautographie, la *leucine* -^{3}H *libre* est solubilisée dans la glutaraldéhyde, puis éliminée par les lavages répétés dans le tampon, tandis que les protéines, rendues insolubles par le fixateur, sont maintenues en place. Or, dans les minutes qui suivent l'injection de leucine-^{14}C *in vivo* ([6]) ou après incubation *in vitro* [([7]), ([8])], les protéines des mitochondries deviennent radioactives car elles ont incorporé l'acide aminé marqué au cours de leur synthèse ([7]); ce fait est supporté par l'existence de RNA intramitochondrial de type ribosomal ([1]). En conséquence, la réaction radioautographique observée sur les mitochondries est vraisemblablement produite par des protéines nouvellement synthétisées.

Le pouvoir de résolution de la radioautographie en microscopie électronique est théoriquement compris entre 0,1 et 0,3 μ. Les dimensions des mitochondries étant comprises entre 0,3-0,8 μ et 1-4 μ, la radioautographie permet donc de déceler la présence de tritium dans les mitochondries isolées. En fait, les mitochondries sont souvent associées étroitement à l'ergastoplasme (*fig.* 1, 2, 4, 8-10) dont les protéines radioactives produisent une réaction radioautographique qui peut déborder sur la périphérie des mitochondries. En mettant à profit la situation particulière de certaines mitochondries du foie qui sont isolées de l'ergastoplasme par la présence

de glycogène (*fig.* 4, 5, 7 et 13), on peut éliminer sans équivoque cette réaction parasite et affirmer que la source radioactive responsable de la réaction radioautographique est effectivement localisée dans les mitochondries.

La question se pose de savoir si le renouvellement des protéines mitochondriales est un processus continu ou restreint à la période de genèse des mitochondries. Sachant que la demi-vie des constituants mitochondriaux serait de l'ordre de 10 jours dans le foie [(4), (12)] et de 12 jours dans le rein (12), on peut considérer qu'environ 1/350e et 1/400e de ces constituants se renouvellerait toutes les heures. Si la capacité synthétique des mitochondries était effectivement restreinte à une période limitée de leur vie, le nombre de grains par mitochondrie marquée serait déplacé vers la droite du tableau I et ne correspondrait plus à une distribution de Poisson. Puisqu'il n'en est rien, on peut en déduire que les protéines mitochondriales sont probablement renouvelées de façon continue.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) Boursier du Conseil de Recherches médicales du Canada.

(2) J. André et V. Marinozzi, *J. Microsc.*, 4, 1965 (sous presse).
(3) L. G. Caro et G. E. Palade, *J. Cell Biol.*, 20, 1964, p. 473.
(4) M. J. Fletcher et D. R. Sanadi, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 356.
(5) N. Granboulan et P. Granboulan, *Exptl. Cell Res.*, 38, 1965, p. 604.
(6) J. R. Mc Lean, G. L. Cohn, I. K. Brandt et M. V. Simpson, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 657.
(7) D. B. Roodyn, J. Reis et T. S. Work, *Biochem. J.*, 80, 1961, p. 9.
(8) D. B. Roodyn, K. B. Freeman et J. R. Tata, *Biochem. J.*, 94, 1965, p. 628.
(9) H. Van Heyningen, *Anat. Rec.*, 148, 1964, p. 485.
(10) H. Warshawsky et C. P. Leblond, *Anat. Rec.*, 139, 1961, p. 284.
(11) S. R. Wellings et J. R. Philp, *Z. Zellforsch.*, 61, 1964, p. 871.
(12) J. E. Wilson et J. L. Dove, *J. Elisha Mitchell Scient. Soc.*, 81, suppl. I, 1965, p. 21.

(*Département de Biologie, Commissariat à l'Énergie atomique, Saclay*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise*).

BIOLOGIE. — *Influence de la castration et de l'injection d'hormone œstrogène sur l'évolution cyclique de l'oviducte de* Lebistes reticulatus (*Poisson Téléostéen*). Note (*) de M. **Pascal Chambolle**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De précédents résultats [(1), (2)] nous ont permis de montrer que, chez *Lebistes*, la structure de l'épithélium de l'oviducte est l'objet d'une évolution cyclique. Rappelons que la hauteur de cet épithélium, très faible au début de la gestation, augmente rapidement pour atteindre un maximum vers le 16e jour et décroît ensuite jusqu'à la parturition. La recherche des facteurs responsables de cette évolution fait l'objet de cette Note.

Les modalités des transformations cycliques de l'oviducte d'une part, d'autre part les concordances chronologiques étroites paraissant exister entre les étapes de ces transformations et les épisodes successifs de la gestation suggèrent l'existence d'un lien entre les phénomènes morphologiques décrits et les facteurs physiologiques de la reproduction. L'ovaire, en particulier, paraît exercer une influence importante, sinon déterminante. Aussi, dans une première série d'expériences, avons-nous pratiqué la castration de femelles en gestation, alors que, dans une seconde série, nous avons injecté diverses quantités d'hormone œstrogène.

Méthodes. — Les femelles anesthésiées (3) sont immobilisées à l'aide d'un dispositif opératoire permettant, outre leur castration, leur hydratation en cours d'opération. Une incision latéro-ventrale au-dessous de la nageoire pectorale permet d'atteindre l'ovaire, qui est impair, médian et d'aspect massif. Après ablation de l'ovaire, la plaie est refermée par quelques points de suture pratiqués avec du fil d'argent. La cicatrisation totale de la plaie est toujours très longue; elle nécessite deux semaines au minimum. Les femelles castrées sont fixées à intervalles de temps régulièrement échelonnés.

Résultats. — Deux jours après la castration, les cellules de l'épithélium de l'oviducte sont déjà légèrement modifiées et paraissent moins hautes que chez les témoins. Cinq jours après la castration, on observe dans le cytoplasme de certaines cellules l'apparition de vacuoles, tandis que le noyau occupe toujours le pôle basal. La présence de ces vacuoles est le signe évident de modifications cellulaires importantes.

Très vite l'épithélium va s'effondrer et subir une histolyse rapide. Si bien que, 8 jours après la castration, ses cellules ne possèdent plus que très peu de cytoplasme; leurs noyaux sont groupés, tassés en bordure de la lumière (*fig.* A). Quinze jours après la castration, la lumière de la partie antérieure de l'oviducte (partie rattachée à l'ovaire) est oblitérée par suite du rapprochement, puis de l'accolement des deux parois (*fig.* B). Au contraire,

dans la partie postérieure (partie rattachée à la papille uro-génitale), la lumière persiste encore. Le phénomène d'oblitération pourrait être dû à une cause mécanique et résulter de l'affaissement des deux parois de l'oviducte au moment de l'ablation de l'ovaire. Les limites de l'épithélium sont alors impossibles à définir et le contour des noyaux devient flou. L'oviducte a donc une structure profondément altérée (comparer les figures A et B) et paraît être dans un état de dégénérescence avancée.

Les résultats des castrations font apparaître l'existence d'un facteur hormonal d'origine gonadique agissant sur l'oviducte. Il est possible de confirmer ces conclusions grâce à la greffe, chez des femelles en gestation, d'oviducte prélevé sur d'autres femelles gestantes.

Dans ces conditions, l'oviducte greffé n'involue pas. Au contraire, le greffon paraît même subir une évolution comparable à celle de l'oviducte de la femelle porte-greffe, laquelle est en gestation normale.

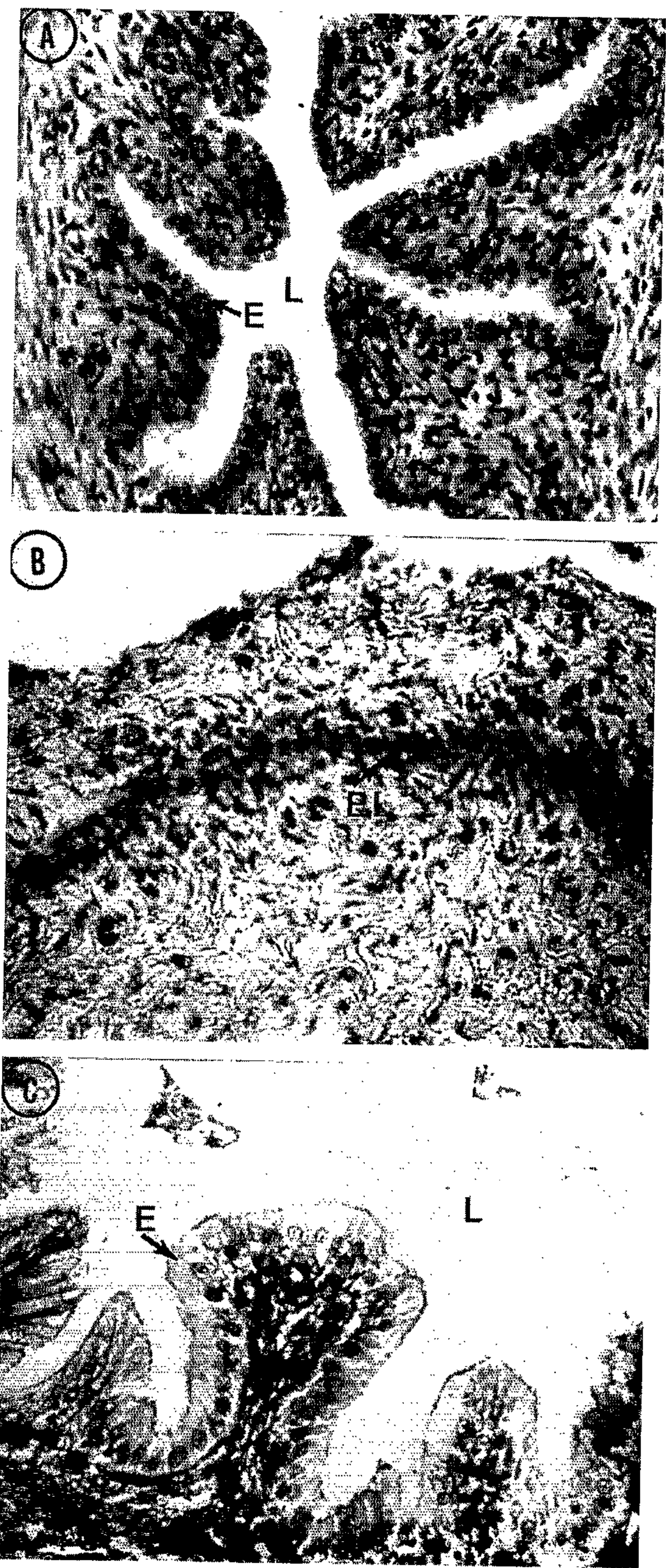
Bien que suffisamment concluante, cette expérience n'a pas permis d'atteindre tous les résultats escomptés. En effet, 7 à 8 jours après l'opération, le greffon devient désorganisé si bien qu'à ce moment seuls de petits massifs de cellules sont encore décelables. L'expérience ne peut donc être que de courte durée, ce qui limite l'étendue des résultats, mais non leur signification.

Il est possible d'apporter une nouvelle confirmation des résultats précédents à l'aide d'injections hormonales. Après castration de femelles en état de gestation plus ou moins avancée, nous leur injectons une solution huileuse de benzoate d'œstradiol dans la cavité générale. Nous avons dû utiliser des doses importantes d'hormone (125 μg à chaque injection) car une certaine quantité du liquide injecté peut refluer par l'incision pratiquée lors de la castration et non encore pleinement cicatrisée; la première injection est pratiquée dès la castration, et les injections suivantes sont régulièrement effectuées tous les trois jours. Les femelles traitées sont fixées de 3 à 15 jours après l'opération.

Nous constatons que l'injection d'hormones œstrogènes empêche la dégénérescence de l'oviducte et, en particulier, de l'épithélium qui borde sa lumière (*fig.* C). Nous remarquons que la structure de l'oviducte est maintenue et que sa lumière persiste. Aussi, la disparition de cette lumière à l'issue de la seule castration (*voir* plus haut) n'avait pas qu'une cause mécanique mais était bien aussi le résultat d'une dégénérescence générale

Explication de la Planche.

A, Coupe transversale de l'oviducte 8 jours après la castration (*A*, G × 300); *B*, 15 jours après la castration (*B*, G × 300); *C*, d'une femelle castrée au 10[e] jour après la gestation et ayant reçu une série de quatre injections d'hormone œstrogène s'étalant sur 15 jours (*C*, G × 360) *E*, épithélium; *EL*, emplacement de la lumière de l'oviducte; *L*, lumière de l'oviducte; *TC*, tissu conjonctif.


A
E
L
B
EL
C
E
L

de l'oviducte. Quelle que soit la date de l'observation après l'injection, nous avons toujours constaté l'intégrité générale des structures de l'oviducte. L'injection d'hormone œstrogène compense donc la perte de l'ovaire. Le tissu conjonctif présente généralement un aspect anormal, nous interprétons cette modification comme une réaction de ce tissu à une très forte quantité d'hormone. La sensibilité des tissus conjonctifs aux hormones est un fait bien établi.

Une étude plus détaillée des résultats obtenus ne peut avoir de valeur réelle en raison des doses massives d'hormones (doses non biologiques) que nous avons été obligé d'injecter pour des raisons expérimentales.

Ainsi, d'une part, l'ablation de l'ovaire entraîne un arrêt brusque de l'évolution normale de l'oviducte et provoque même une involution rapide de la structure de cet organe. D'autre part, l'injection d'hormone œstrogène pallie les effets de la castration et maintient l'intégrité de l'épithélium de l'oviducte. Le rôle essentiel joué par l'hormone œstrogène au cours de l'évolution cyclique se déroulant pendant une gestation normale est donc solidement établi. Il convient désormais d'étendre ces premières recherches par la réalisation de nouvelles expériences utilisant des quantités connues et variables d'hormone. En effet, il paraît probable que les variations quantitatives graduelles d'hormone œstrogène sécrétée par le follicule déterminent l'existence et les modalités de l'évolution cyclique de l'oviducte.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) P. CHAMBOLLE, *Thèse de Biologie animale*, Bordeaux, 1963.

(2) P. CHAMBOLLE, *C. R. Soc. Biol.*, 158, nº 7, 1964, p. 1483-1486.

(3) Emploi d'une solution aqueuse de M. S. 222 (méthanesulfonate de l'éther éthylique de l'acide métaaminobenzoïque), Laboratoires Sandoz.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

BIOLOGIE. — *Un exemple d'évolution régressive chez les Ascidies :* Bolteniopsis prenanti *Harant* 1927 (*Pyuridæ*). Note (*) de M. **Claude Monniot** (¹), transmise par M. Albert Vandel.

Cette espèce récoltée pour la première fois en grande abondance est étudiée au point de vue de la valeur évolutive de ses caractères morphologiques. L'ensemble de son anatomie permet de conclure à un genre régressé, néoténique, dérivant du genre *Pyura*.

Des récoltes faites en plongée, sous la bouée d'Astan, à Roscoff nous ont procuré de très nombreux exemplaires de cette espèce considérée comme rare jusqu'à présent. L'examen de la branchie d'une vingtaine d'individus a permis d'en élucider la structure.

1. Chez l'adulte un gradient antéro-postérieur d'évolution persiste.

— Dans la partie antérieure, la branchie est constituée de deux ou trois rangées transverses d'infundibula disposées sous les cinq plis branchiaux. Comme il est de règle chez les *Pyuridæ*, ces infundibula sont formés par le recloisonnement d'un seul stigmate.

— Dans la partie moyenne les infundibula existent sous une forme réduite, et les stigmates longitudinaux situés entre les plis sont irréguliers.

— La partie postérieure est perforée de protostigmates transverses fragmentés.

L'allure de cette branchie est identique à celle des jeunes Ascidies (1,5 mm) du genre *Microcosmus*. L'existence d'un gradient évolutif à l'état adulte suggère, soit un phénomène de néoténie, soit la persistance de très nombreux caractères primitifs pour la famille.

2. Les autres caractères branchiaux sont, eux, très évolués.

— Les plis sont élevés dans la partie antérieure de la branchie; ils comptent cinq à neuf sinus longitudinaux. Mais ils sont dissymétriques. Pour un pli bien marqué on peut compter, outre le sinus axial, cinq sinus sur la face ventrale, et deux seulement sur la face dorsale du pli. Les sinus longitudinaux se forment tous au voisinage de l'axe du pli.

— Entre les plis, il existe au moins un sinus longitudinal isolé. Ce sinus n'a pas la même origine que ceux disposés sur les plis. Cette possibilité de former des sinus entre les plis n'existe que dans les genres évolués de la famille. Même dans le genre *Microcosmus* certaines espèces primitives n'ont pas encore acquis cette possibilité.

3. Le nombre fondamental de plis chez les *Pyuridæ* est de six. Les espèces du genre primitif *Cratostigma*, possèdent cinq plis bien marqués et un pli (le second à partir du raphé) réduit à un sinus. Ces six plis recouvrent six rangées longitudinales d'infundibula. Chez la plupart des espèces évoluées le pli n° 2 est plus réduit que les plis n°s 1 et 3. Chez *Bolteniopsis*,

ce qui devrait être le pli n° 2 est réduit à un sinus mais a perdu la rangée d'infundibula qui lui correspond, d'où l'apparence de cinq plis branchiaux.

4. Chez les *Pyuridæ* le raphé se forme sur la face gauche de la branchie. Des papilles apparaissent et se soudent les unes aux autres pour former un raphé lisse. Toutes les espèces primitives présentent ce caractère ainsi que le genre évolué *Microcosmus*. Chez *Pyura* et *Halocynthia* le raphé se découpe à nouveau, mais secondairement. Le gradient de développement du raphé est postéro-antérieur. Chez *Bolteniopsis*, la partie antérieure du raphé est lisse, sa partie postérieure irrégulièrement découpée; son évolution reste incomplète.

5. Les autres organes présentent, eux aussi, un mélange de structures primitives et de structures évoluées.

— Le tube digestif est très primitif, tout à fait comparable à celui des *Pyuridæ* interstitielles (*Heterostigma*).

— Les tentacules sont filiformes et non branchus (caractère primitif) mais ils sont très nombreux et leur nombre est variable (de 20 à 30). Chez toutes les espèces, le nombre de tentacules est beaucoup plus fixe, leur apparition se faisant suivant un plan précis $2 + 2 + 4 + 8 + 16$, etc. Chez *Bolteniopsis* cet ordre n'est plus respecté et l'apparition se fait en désordre.

— Les gonades n'occupent pas une place précise sur le manteau de cette espèce. Elles se présentent sous la forme de masses sphériques entourées par une couche fibreuse résistante qui ne comprend que quelques noyaux. L'ensemble de la gonade est inclus dans l'épaisseur du manteau et recouvert par un épithélium fin.

— Enfin il existe des endocarpes, très petits, impossibles à voir sans coloration. En général les endocarpes ne sont pas connus dans les espèces primitives de *Pyuridæ*.

Cette espèce de taille réduite (5 mm de corps) représente la plus petite *Pyuridæ* non interstitielle connue, ce qui jusqu'à présent n'avait pas facilité la description et l'interprétation.

— Il était possible de la considérer comme une forme primitive en raison de ses caractères branchiaux, de son tube digestif et de ses tentacules.

— Sa forme et certaines de ses adaptations militaient en faveur du rapprochement avec un groupe de *Pyura* pédonculées antarctiques. Ces dernières semblent constituer elles-mêmes un stade de passage entre la majorité des *Pyura* de rocher évoluées et le genre *Culeolus* (*Pyuridæ* abyssales) à branchie sans stigmates et à très grande diversité de formes et de gonades.

C'est une toute autre solution que nous adopterons. Nous estimons que le *Bolteniopsis*, qui présente de nombreux caractères branchiaux très évolués, ne peut dériver que d'un genre différencié dont la branchie a subi une accélération de développement, et où les caractères primitifs du pli n° 2

ont disparu. C'est l'hypothèse d'une néoténie qui peut le mieux expliquer la structure branchiale : protostigmates postérieurs et infundibula antérieurs.

La convergence de forme avec les *Pyura* antarctiques ne résiste pas non plus à l'examen. Ces dernières sont très typiques quant à leurs branchies.

De plus elles présentent des organes supplémentaires : spicules calcaires et organes atriaux énigmatiques.

Enfin la structure des gonades de *Bolteniopsis* est originale et rien de semblable ne se rencontre chez les Ascidies. Nous devons donc considérer ce caractère comme une adaptation dont le rôle nous échappe actuellement.

Deux genres européens pouvaient être à l'origine de cette forme : *Microcosmus* et *Pyura*. C'est la comparaison entre la diversité générique, les possibilités d'adaptation de ces deux genres d'une part, et les caractères du *Bolteniopsis* d'autre part qui nous permet d'acquérir la certitude de l'origine du *Bolteniopsis*.

Nous considérons cette forme comme une *Pyura* néoténique à caractères régressés. Malgré la ressemblance externe avec les *Pyura* antarctiques, nous estimons qu'elle est d'origine européenne. Son habitat très spécialisé sur les fonds rocheux infralittoraux profonds n'a, jusqu'à présent, permis de la découvrir qu'en des points isolés de la côte européenne.

Au sein de la famille des *Pyuridæ* cette évolution représente un stade original. Dans un autre travail (2) nous avons pu suivre l'ensemble de l'évolution de la famille. Toutes les espèces examinées montraient, soit des caractères d'évolution, soit pour les espèces primitives, des caractères d'adaptation à un milieu particulier. *Bolteniopsis*, lui, ne montre aucun caractère adaptatif. L'ensemble de sa morphologie conduit à envisager une impasse évolutive.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

(1) Pour les cinquante années de recherche scientifique du Professeur Marcel Prenant.

(2) C. Monniot, *Étude systématique et évolutive de la famille des* Pyuridæ (Ascidiacea) (*Mém. Mus. nat. Hist. nat.*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire d'Écologie générale, Muséum National, 4, rue du Petit-Château, Brunoy, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Étude du sérum chez les Urodèles* Proteus anguinus *Laur. et* Ambystoma mexicanum *Cope. Fractionnement par électrophorèse et relargage.* Note (*) de MM. **François Gasser** et **Jacques Durand**, transmise par M. Albert Vandel.

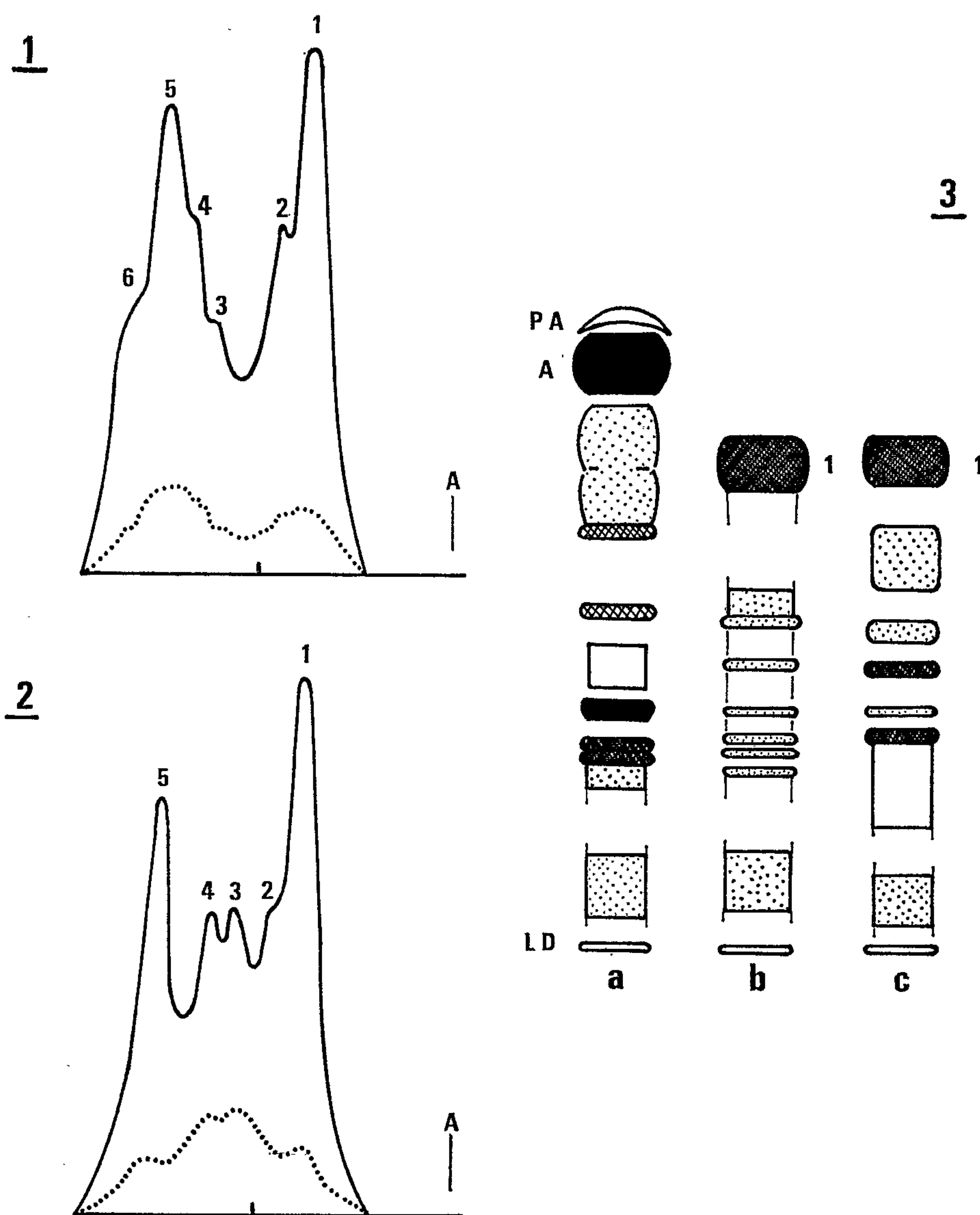
Chez ces deux espèces, la sérumalbumine fait défaut. La fraction la plus rapide occupe sur les protéinogrammes la position d'une α-globuline humaine.

Une série d'expériences sur l'action de la thyroxine chez l'embryon et chez la larve de Protée, n'a donné jusqu'ici que des résultats peu concluants à l'un de nous ([1]). Plusieurs travaux chez le Protée adulte [([2]), ([3]), ([4])] et des observations personnelles ([1]) chez la larve montrent que la thyroïde, bien plus développée que chez *Typhlomolge rathbuni* ([5]) autre Urodèle cavernicole, se présente sous un aspect à peu près normal. Cette absence de réaction marquée à l'hormone chez le Protée, reste encore énigmatique. A notre avis, une étude sur le mécanisme du transport des hormones thyroïdiennes circulantes au niveau des protéines sériques, pourrait peut-être éclairer certains aspects de ce problème. Cette Note est donc consacrée en premier lieu, à l'identification des protéines sériques chez le Protée adulte. *Ambystoma mexicanum* nous a servi, d'autre part, de terme de comparaison dans sa forme néoténique (Axolotl) et dans sa forme métamorphosée (Amblystome).

Les protéines sériques sont séparées soit par électrophorèse sur acétate de cellulose, selon des conditions déjà précisées par l'un de nous ([6]), soit par électrophorèse sur gel d'amidon selon Smithies [([7]), ([8])] (6 h de course en tampon discontinu tris-borate sous 300 V). Le noir amidé 1 OB caractérise les protéines totales, dans les deux cas, et la réaction du PAS (acide periodique-Schiff) met en évidence les glycoprotéines sur acétate de cellulose seulement. Enfin le relargage par diverses concentrations de sulfate d'ammonium permet de préciser la nature de certaines fractions : les protéines sont d'abord séparées sur acétate de cellulose, les bandes intéressantes reprises par élution dans l'eau distillée et concentrées, puis soumises au relargage.

Résultats. — 1° *Électrophorèse sur acétate de cellulose.* — Sur les feuilles d'acétate, le protéinogramme du Protée comprend une fraction rapide 1 très dense suivie de cinq fractions (*fig.* 1). La première bande, très en retrait par rapport à la fraction d'albumine que possèdent beaucoup d'Urodèles ([6]), occupe approximativement la position d'une α_1-globuline humaine. Le protéinogramme de l'Axolotl et de l'Amblystome présente des caractères tout à fait semblables avec une fraction 1 de type α-globuline, à laquelle succèdent quatre bandes (*fig.* 2).

Les glucoprotéinogrammes correspondants montrent que les glycoprotéines se répartissent au niveau de toutes les fractions précédemment définies et, en particulier, de la fraction 1. Rappelons que, l'albumine



Courbes de densité des protéines (trait plein) et des glycoprotéines (pointillé) chez le Protée (*fig.* 1) et chez l'Amblystome (*fig.* 2) : le tiret vertical indique la ligne de départ et la lettre A la position qu'occuperait l'albumine chez le Pleurodèle.
Protéinogrammes sur gel d'amidon (*fig.* 3) : Pleurodèle (*a*), Protée (*b*) et Amblystome (*c*). P. A., préalbumine; A, albumine; L. D., ligne de départ.

du sérum de certains Salamandridæ tel le Pleurodèle ne réagit pas à la réaction du PAS, tout comme la sérumalbumine humaine.

2° *Électrophorèse sur gel d'amidon.* — Le fractionnement des protéines se présente assez différemment chez les deux espèces, hormis la présence

commune d'une fraction rapide quantitativement importante et située entre les α_1-glycoprotéine et α_2-globuline rapide humaines (*fig.* 3, *b* et *c*). Chez le Protée, suivent huit bandes d'intensité à peu près égale, reliées par une traîne protéique assez marquée. Chez l'Amblystome sept bandes de densité et d'aspect inégaux succèdent à la première fraction. Il n'est pas possible d'établir de correspondance satisfaisante entre les fractions de ces deux espèces appartenant à des familles différentes.

Dans la figure 3 (*a*), l'albumine du sérum de Pleurodèle pris comme référence se situe très en avant des fractions les plus rapides des deux espèces précédentes et occupe la même position qu'une albumine humaine. Le protéinogramme du Pleurodèle comporte, outre une préalbumine, 10 fractions caractéristiques.

Signalons que chez ces différents Urodèles, on ne retrouve pas de fraction cathodique identique à la γ-globuline humaine.

3° *Relargage.* — Par sa migration sur acétate de cellulose ou sur gel d'amidon et par sa forte teneur en glycoprotéines, la fraction 1, a tous les caractères d'une α-globuline humaine. Cette absence apparente d'albumine sur les protéinogrammes se trouve confirmée par nos expériences de relargage. La fraction 1, précipitant à demi-saturation de sulfate d'ammonium, se comporte donc comme une globuline. Les autres globulines du spectre électrophorétique précipitent aussi à demi-saturation de sulfate. Par contre, l'albumine du Pleurodèle répond à la définition de la sérum-albumine : soluble dans une solution demi-saturée, elle ne commence à précipiter qu'à partir de 70 % environ de saturation.

4° *Résultats quantitatifs.* — Obtenue à partir des protéinogrammes sur acétate, la surface entière de la courbe de densité donne une valeur arbitraire de la protéinémie totale. Nous remplaçons le rapport albumine/globulines par le rapport α/G (α correspond à la première fraction rapide et G aux globulines restantes). Chez le Protée la valeur de α/G est de 0,76, chez l'Axolotl de 0,39 et chez l'Amblystome de 0,72. Autrement dit, les valeurs de ce rapport sont très voisines chez le Protée et l'Amblystome. D'autre part, la protéinémie totale est sensiblement la même chez le Protée et l'Amblystome mais, chez l'Axolotl, sa valeur est approximativement deux fois moins élevée. On sait en effet que la métamorphose s'accompagne chez les Batraciens d'une élévation de la protéinémie totale et du rapport A/G [(9), (10), (11)]. Par la valeur de ces paramètres le Protée semblerait ne pas présenter de caractères larvaires au niveau des protéines sériques.

Conclusion. — L'absence de sérumalbumine notée ici, a déjà été rapportée chez *Ambystoma tigrinum mavortium* (10) et, sans autre argument que celui de l'électrophorèse sur papier chez quelques autres Urodèles (12). Mais une étude de ce genre mériterait d'être reprise et étendue à d'autres espèces néoténiques ou pérennibranches afin de préciser si cette absence

d'albumine est une simple coïncidence ou si elle est en rapport avec le phénomène de néoténie. Signalons toutefois que le Protée est un Pérennibranche et qu'*Ambystoma mexicanum* offre seulement un exemple de néoténie partielle.

Ces premiers résultats semblent donc justifier l'intérêt d'une étude ultérieure.

(*) Séance du 30 août 1965.

(1) A. VANDEL et J. DURAND, expériences en cours ou observations non publiées.

(2) W. KLOSE, *Z. Zellf. mikr. Anat.*, 14, 1931, p. 385-439.

(3) M. VIALLI, *Boll. Soc. Ital. Biol. sper.*, 6, 1931, p. 1049-1059.

(4) G. SCHREIBER, *Boll. Soc. Ital. Biol. sper.*, 8, 1933, p. 1-4 et *Monitore Zool. ital.*, 47, suppl., 1937, p. 179-181.

(5) A. GORBMAN, *Copeia*, 1, 1957, p. 41-43.

(6) F. GASSER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 457.

(7) O. SMITHIES, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 629-641.

(8) Le Docteur Cabannes (Maître de Recherches à l'I.N.S.E.R.M.) du Centre d'Hémotypologie de Toulouse, nous a aidés pour la mise au point de cette méthode.

(9) A. E. HERNER et E. FRIEDEN, *J. Biol. chem.*, 235, 1960, p. 2845-2851.

(10) W. E. HAHN, *Comp. Biochem. Physiol.*, 7, 1962, p. 55-61.

(11) F. GASSER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 655.

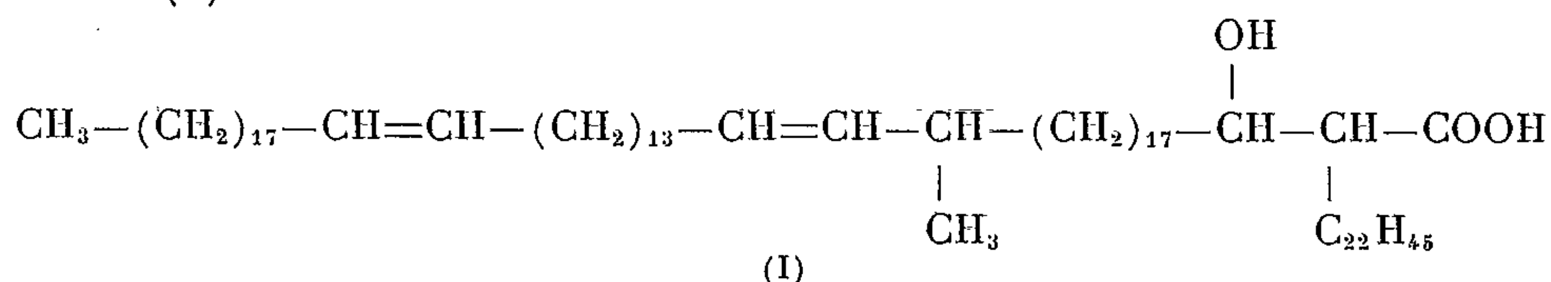
(12) H. DESSAUER et W. FOX, *Science*, 124, 1956, p. 225-226.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège* et *Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure et la biogenèse des acides α-avimycoliques de* Mycobacterium avium [1]. Note [*] de Mme **Elisabeth Walczak** et M. **Abol Hassan Etémadi**, présentée par M. Jean Roche.

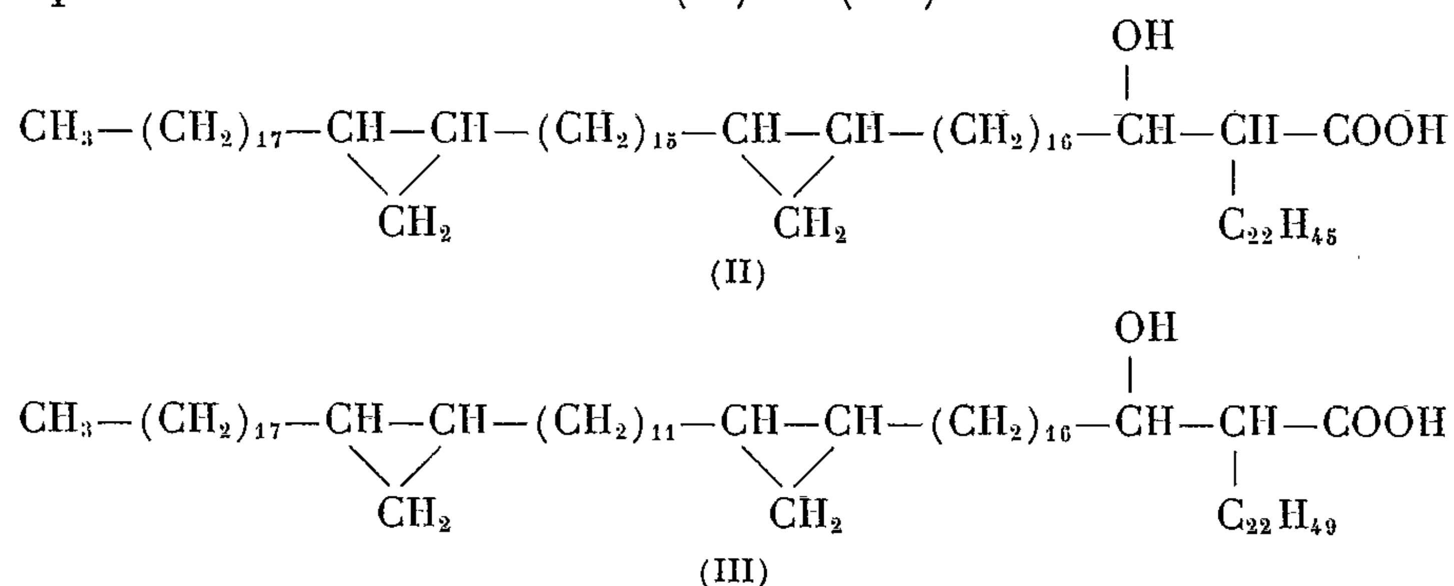
La structure (IV *a*) est proposée pour les acides α-avimycoliques de *Mycobacterium avium* n° 802; le représentant principal du mélange a la structure (II). Des essais isotopiques montrent que les méthylènes des cycles propaniques de ces acides proviennent de la méthionine.

Récemment, la structure de deux catégories d'acides α-mycoliques a été déterminée [[2] à [5]]; les acides α-mycoliques de *M. smegmatis* sont formés d'un mélange d'acides dont le représentant dominant a la structure (I).



(I)

alors que les représentants quantitativement prépondérants des acides α-mycoliques de *M. kansasii* et de *M. tuberculosis* var. *hominis* (souche Test) ont respectivement les structures (II) et (III) :



(III)

Il nous a paru intéressant d'étudier les acides α-mycoliques de *M. avium.*

Isolement et purification. — Les α-avimycolates de méthyle ont été préparés à partir de *M. avium,* souche n° 802 cultivée sur milieu de Sauton, et purifiés comme décrit précédemment [[4], [5]] à propos d'autres acides mycoliques. Ces mycolates de méthyle ont les propriétés suivantes : F 45-50° $[\alpha]_D + 2{,}7$. Analyse : $C_{80}H_{156}O_3$, calculé %, C 82,47; H 13,40; O 4,12; OCH_3 2,66; trouvé %, C 82,45; H 13,47; O 4,33; OCH_3 2,90 et 2,83.

Les spectres infrarouges et de R. M. N. sont identiques à ceux des α-kansamycolates de méthyle; le spectre de R. M. N. présente notamment des signaux à 35 et — 18 c/s.

La présence d'un seul hydroxyle est confirmée par l'analyse des acétyl-α-avimycolates de méthyle (IV *c*) préparés comme précédemment [(2), (3), (4)]. Analyse : $C_{82}H_{158}O_4$, calculé %, C 81,60; H 13,10; O 5,30; trouvé %, C 81,21 et 81,37; H 12,93 et 13,43; O 5,39.

Le spectre infrarouge de ce composé montre une bande à 1253 cm^{-1} et pas de bande OH. Son spectre de R. M. N. montre un signal à 120 c/s, attribuable aux protons du méthyle du groupement acétyle, de même intensité que celui à 220 c/s, attribuable aux trois protons du groupement méthyle de l'ester.

La pyrolyse des α-avimycolates de méthyle fournit les aldéhydes méromycoliques, d'une part, et le tétracosanoate de méthyle, d'autre part.

Le spectre infrarouge des α-aviméromycolals montre des bandes à 1737 et 2 720 cm^{-1}. Le spectre de R. M. N. de ces aldéhydes montre un triplet à 584 c/s, ce qui indique l'absence de ramification en α du carbonyle.

α-méromycolates de méthyle. — L'oxydation des méromycolals par l'oxyde d'argent alcalin (8) donne les acides α-aviméromycoliques.

Le spectre infrarouge des α-aviméromycolates de méthyle, ainsi que leur spectre R. M. N. sont semblables à ceux des α-kansa-méromycolates de méthyle et notamment l'importance des signaux à 35 et — 18 c/s sur le spectre de R. M. N. indique qu'il y a plus d'un cycle propanique dans ces composés. On peut donc écrire la structure (V *b*) pour les α-aviméromycolates de méthyle et la structure (IV *a*) pour les acides α-avimycoliques.

$$CH_3-(CH_2)_x-\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_y-\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_z-\overset{OR'}{\overset{|}{CH}}-\underset{C_{22}H_{45}}{\underset{|}{CH}}-COOR$$

(IV *a*) R = H, R' = H

(IV *b*) R = CH_3, R' = H

(IV *c*) R = CH_3, R' = $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

$$CH_3-(CH_2)_x-\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_y-\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_z-COOR$$

(V *a*) R = H

(V *b*) R = CH_3

$$CH_3-(CH_2)_{17}-\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_{15}-\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_{16}-CHO$$

(VI)

Spectrométrie de masse. — Un échantillon d'α-avimycolates de méthyle a été soumis à la spectrométrie de masse dans un appareil M S 9 à intro-

duction directe et à double focalisation (mesures de M. W. A. Wolstenholme, A. E. I., Manchester). On observe sur le spectre les pics du tétracosanoate de méthyle ainsi que les pics moléculaires des aldéhydes méromycoliques à $m/e = 768$, 796, 824 et 852; les deux pics les plus importants de cette série sont ceux à $m/e = 796$ et 824 (le pic à 796 étant le plus intense).

Sur le spectre on note également la série des pics à $m/e = M - 18$ de plus faibles intensités que les pics moléculaires des aldéhydes, ainsi que des pics à $m/e = 525$, 543, 571 et 599. L'interprétation de ces pics, effectuée de façon analogue à celle des spectres de masse des mycolates de méthyle de *M. kansasii* et de *M. tuberculosis* (souche Test) [(3), (5)] confirme la structure (IV *a*) pour les acides α-avimycoliques; de plus nous constatons que l'acide α-avimycolique principal a la structure (II), identique à celle établie précédemment (3) pour l'acide α-kansamycolique prédominant.

Origine biogénétique des méthylènes des cycles propaniques. — Ayant ainsi constaté l'analogie des acides α-avimycoliques avec les acides correspondants de *M. kansasii* et *M. tuberculosis* var. *hominis* (Test), il nous a paru intéressant de vérifier l'origine biogénétique des cycles propaniques de ce nouveau type d'acides.

On sait, depuis les travaux de Hofmann et coll. et d'autres auteurs [(9) à (15)], que le méthylène du cycle propanique de l'acide lactobacillique-méthylène-11.12 octadécanoïque (isolé des bacilles lactiques, d'*Agrobacterium tumefaciens*, d'*Escherichia coli*, etc.) trouve son origine biogénétique dans la méthionine.

Nous avons introduit de la méthionine-$^{14}CH_3$ dans le milieu de culture de *M. avium* (20 μCi par litre de milieu de Sauton); les α-avimycolates de méthyle purifiés sont radioactifs (3 000 c/mn/mg). Un échantillon de ces esters a été pyrolysé; le tétracosanoate de méthyle obtenu n'est pas radioactif. Par contre, les α-aviméromycolals (VI) présentent une activité de 4 500 c/mn/mg, ce qui montre que la radioactivité n'est pas distribuée au hasard.

Un essai d'oxydation selon Kuhn-Roth a été effectué dans les conditions déjà décrites (16) sur un échantillon d'α-avimycolates de méthyle présentant 8 200 c/mn. On a retrouvé 1600 c/mn dans l'acétate provenant de l'oxydation sulfochromique, soit 20 % de la radioactivité de la substance de départ. Dans une deuxième expérience d'oxydation, effectuée dans un tube scellé (17), sur un échantillon d'α-avimycolates de méthyle présentant 11 300 c/mn, on retrouve 2 000 c/mn dans l'acétate formé, soit environ 18 %.

Le faible rendement en radioactivité n'est pas étonnant; car il est connu que les méthylènes des cyclopropanes ne donnent que de très faibles valeurs dans le dosage de Kuhn-Roth [environ 30 %, *voir* Hofmann et coll. (18), (19)]. Nous nous proposons de vérifier nos résultats par des dégradations ultérieures (20).

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) 81e Communication sur les constituants des Mycobactéries; 80e Comm., *voir* M. Pigretti, E. Vilkas, E. Lederer et H. Bloch, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(2) A. H. Etémadi, R. Okuda et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 868.

(3) A. H. Etémadi, A. M. Miquel, E. Lederer et M. Barber, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3274.

(4) A. H. Etémadi et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2640.

(5) A. H. Etémadi, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1965.

(6) J. Asselineau et E. Lederer, *Nature*, 116, 1950, p. 728.

(7) A. H. Etémadi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1537.

(8) F. Asinger, *Ber.*, 75, 1942, p. 656.

(9) W. M. O'Leary, *J. Bacteriol.*, 77, 1959, p. 367.

(10) K. Hofmann et T. Y. Liu, *Biochim. Biophys. Acta*, 37, 1960, p. 364.

(11) T. Y. Liu et K. Hofmann, *Feder. Proc.*, 19, 1960, p. 227.

(12) K. J. I. Chalk et E. Kodicek, *Biochim. Biophys. Acta*, 50, 1961, p. 579.

(13) S. Pohl, J. H. Law et R. Ryhage, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1960, p. 583.

(14) W. M. O'Leary, *J. Bacteriol.*, 84, p. 967, 1962.

(15) K. Hofmann, *Fatty acid metabolism in microorganisms*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1963.

(16) A. H. Etémadi et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 98, 1965, p. 160.

(17) A. H. Etémadi et J. Gasche, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(18) K. Hofmann, R. A. Lucas et M. Sax, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 473.

(19) Rappelons que dans le cas des acides α-smegmamycoliques (I) provenant de l'incubation de *M. smegmatis* en présence de méthionine-$^{14}CH_3$ (16) nous obtenons des rendements en radioactivité de l'ordre de 95 %.

(20) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infections Diseases (U. S. Public Health Service), Grant AI-02 83 8, ainsi que d'une subvention du Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay, pour l'achat d'isotopes.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fractionnement de la zéine par chromatographie sur Séphadex* ([1]). Note (*) de M. **Jacques Landry**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie sur Séphadex G 200 en milieu urée 8 M des zéines commerciales et préparée au laboratoire permet de mettre en évidence huit fractions. Leurs proportions dépendent des conditions de préparation de la zéine.

La chromatographie sur gel de dextrane permet de fractionner les macromolécules suivant leur degré d'encombrement. Nous avons appliqué cette technique à la zéine du maïs pour en démontrer l'hétérogénéité, déjà suggérée par différents travaux basés sur la précipitation fractionnée [(2), (3), (4)].

Les échantillons de zéine soumis au fractionnement sont de cinq sortes : zéine commerciale (Nutritional Biochemical Corporation), brute ou filtrée sur charbon de bois ou purifiée selon les techniques de Chittenden et Osborne (5); zéine extraite d'une farine de maïs I. N. R. A. 260 par un mélange aqueux d'isopropanol (70 % en poids), soit brute, soit purifiée dans les mêmes conditions que la précédente.

Le degré de purification, c'est-à-dire l'élimination des contaminants non protéiques (en particulier du pigment) est évalué par le rapport δ des densités optiques mesurées à 276 et 255 mμ (δ = D. O. 276/D. O. 255), la valeur maximale de ce rapport étant de 2,5 (6).

Les différents types de Séphadex utilisés sont G 75, G 100 et G 200. Après le gonflement des poudres dans l'eau, les gels sont lavés par sédimentation et décantation. Ils sont ensuite équilibrés avec de l'urée 8 M, en présence ou non de tampon, avant le remplissage de la colonne suivant la technique décrite par Flodin (7). Au moyen d'une pompe, le débit est maintenu constant à 1,4 ml/h/cm^2, valeur légèrement inférieure à celle obtenue en écoulement libre.

Les résultats des multiples chromatographies de la zéine commerciale que nous avons faites avec des gels de différents degrés de réticulation, dans des tampons glycine-soude, urée 8 M à pH 9,2 (force ionique μ = 0,01) et à pH 12 (μ = 0,05) sont très reproductibles pour un type de Séphadex donné. Ils sont indépendants du tampon utilisé pour l'élution et de la quantité d'échantillon appliquée sur la colonne à condition que celle-ci soit inférieure à la capacité de filtration du gel, soit 15 mg de protéine commerciale par gramme de poudre dans le cas du G 200. Ces essais préliminaires nous ont conduit à n'employer que du G 200 en milieu urée 8 M sans tampon.

La figure 1 montre un diagramme d'élution de zéine commerciale brute ($\delta = 1,43$). Les résultats sont figurés par la courbe d'absorption à 280 mμ et par celle du produit de réaction du biuret [lecture à 550 mμ sous une épaisseur de 5 cm d'un mélange d'un volume de solution protéique et deux volumes de réactif ([8])] en fonction du rapport V_e/V_t du volume d'élution au volume total de solvant contenu dans la colonne. D'après ces courbes on peut noter la présence de quatre composants majeurs, A, C, D, H et de trois mineurs B, F, G. Une autre fraction E est détectée par

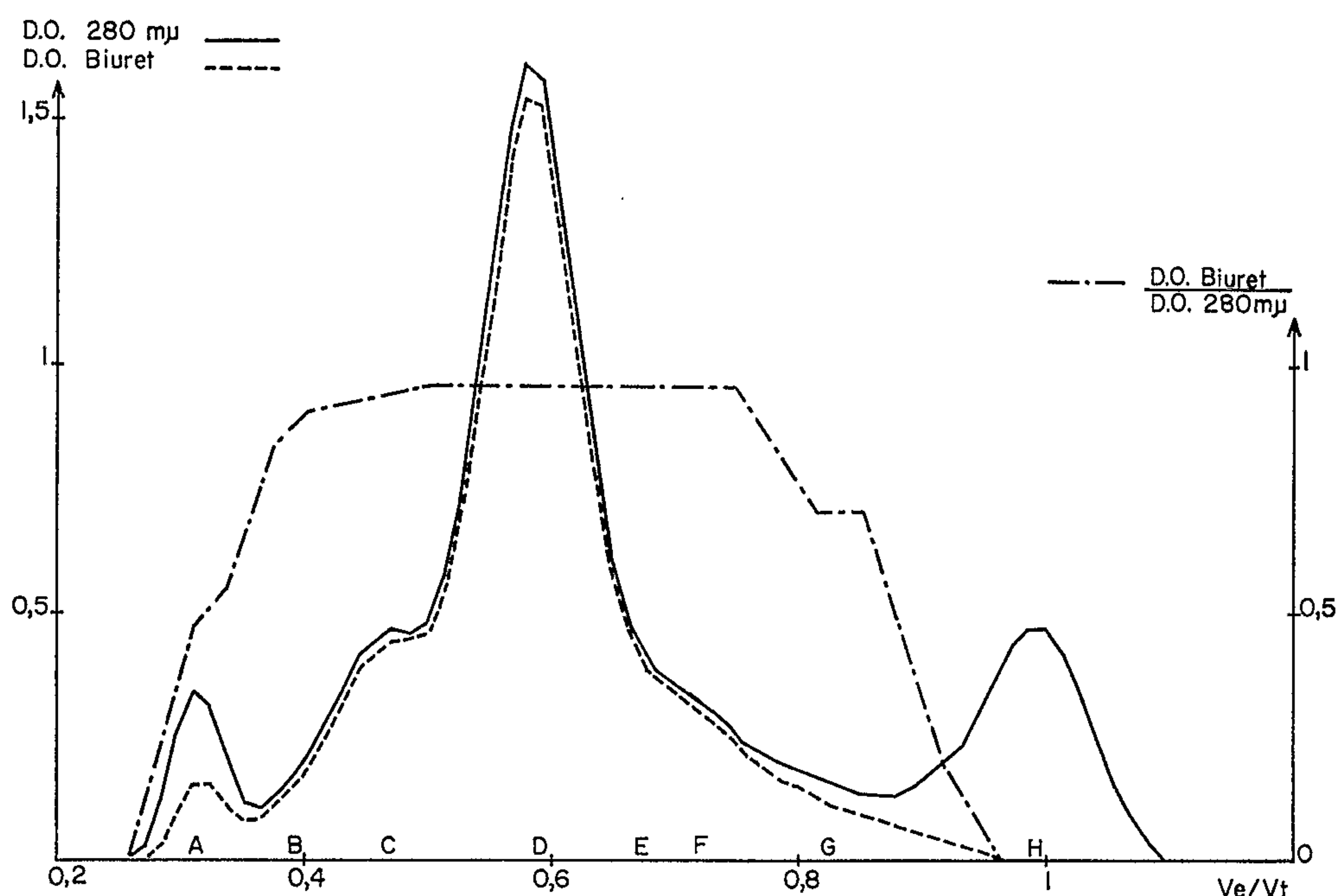


Fig. 1. — Courbe d'élution sur G 200 de la zéine commerciale brute. En ordonnées : absorptions ultraviolette et du biuret; en abscisses : rapport V_e/V_t du volume d'élution au volume total de solvant contenu dans la colonne.

la mesure de l'absorption à 276 mμ. On améliore la netteté de la séparation en augmentant la hauteur des colonnes.

La fraction H ne réagissant pas au biuret représente une partie non protéique formée de pigment. Le fait qu'elle soit séparée des autres composants indique qu'il y a purification, mais celle-ci n'est que partielle car le rapport δ mesuré pour chaque tube ne dépasse pas 1,8. La modification des conditions d'élution (pH acide ou concentration en urée plus faible) fait varier les proportions relatives des fractions A et H, ce qui suggère une association réversible entre protéine et pigment. Le diagramme d'élution de la zéine commerciale partiellement purifiée sur charbon de bois montre que les courbes d'absorption ultraviolette et du biuret ont des allures presque identiques.

L'analyse de la composition en acides aminés des fractions indique pour certaines d'entre elles des variations importantes des teneurs en glycine, lysine, arginine et histidine.

La figure 2 concerne la chromatographie de zéine extraite et purifiée au laboratoire ($\delta = 1,8$) : les fractions F et G sont absentes. Cette particularité se retrouve avec la zéine commerciale purifiée ($\delta = 1,9$) ou avec un extrait brut à l'isopropanol. Cependant ces deux dernières préparations diffèrent de la première par la proportion relative des deux pics principaux C et D et par la présence d'un pic H très important dans le cas de l'extrait brut.

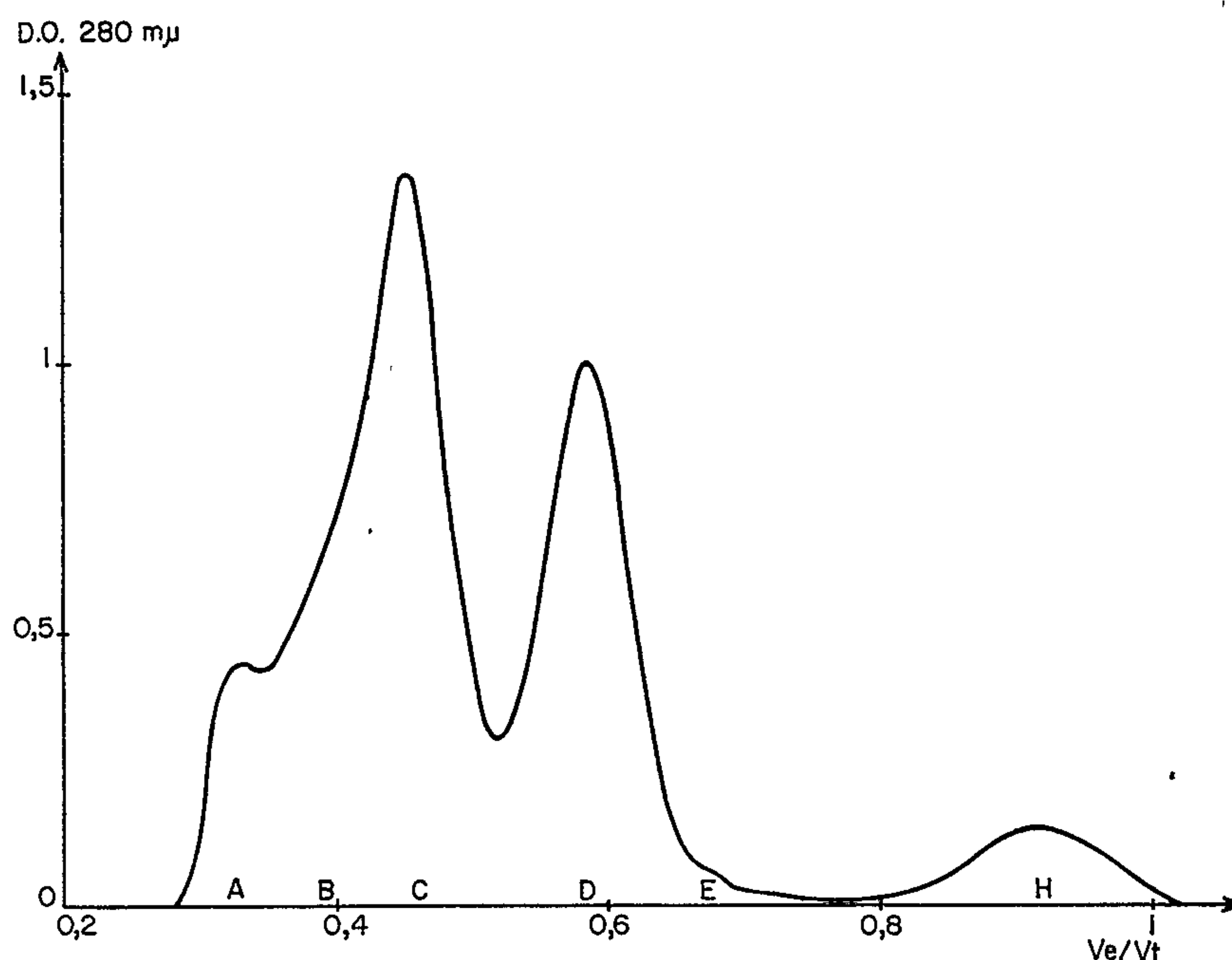


Fig. 2. — Courbe d'élution sur G 200 de la zéine préparée et purifiée au laboratoire. Mêmes coordonnées.

De l'ensemble de ces résultats, on peut conclure qu'après extraction, la zéine est formée de complexes protéine-pigment. Une partie du pigment est faiblement liée à la protéine. L'autre serait plus fortement liée : au cours de la purification, la rupture de cette liaison ou le contact prolongé avec différents solvants entraînerait une réorganisation moléculaire. De plus, cette liaison est probablement responsable de la grande inertie physicochimique de la zéine commerciale, car les diagrammes ne sont que peu modifiés avec des conditions dénaturantes : urée 8 M et pH 12.

La similitude du comportement sur G 200 des zéines d'origines diverses purifiées à un même degré, et sa variation selon les diverses techniques de purification, montrent que cette méthode de chromatographie, bientôt

complétée par des études électrophorétiques, permet de suivre les modifications physicochimiques de cette protéine au cours des différentes étapes de sa préparation.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat avec le Ministère de l'Agriculture des États-Unis.

(2) J. Mossé, *Ann. Physiol. vég.*, 3, 1961, p. 105.

(3) E. Waldschmidt-Leitz et P. Metzner, *Z. Physiol. Chem.*, 329, 1962, p. 52.

(4) J. E. Turner, J. A. Boundy et R. J. Dimler, Communication personnelle.

(5) R. H. Chittenden et T. B. Osborne, *Ann. Chem. J.*, 14, 1892, p. 32.

(6) E. M. Craine, D. V. Freimuth, J. A. Boundy, R. J. Dimler, *Cereal Chem.*, 38, 1961, p. 399.

(7) P. Flodin, *J. Chromatogr.*, 5, 1961, p. 103.

(8) A. G. Gornall, C. S. Bardawill et M. M. David, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 751.

(*I. N. R. A., Station centrale de Physiologie végétale, route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *A propos du facteur hypocalcémiant de la thyroïde (calcitonine)*. Note (*) de MM. **Alexandre Baghdiantz**, **Paul Blanquet**, Mme **Madeleine Croizet**, Mlle **Anne-Marie Moura** et M. **Francis Tayeau**, transmise par M. René Fabre.

A l'origine de ces recherches, Copp et coll. (1962) ([1]) notèrent une diminution du taux de calcium circulant chez le Chien, dont l'appareil thyroparathyroïdien était perfusé par du sang riche en ce cation. Pour ces auteurs, il existait donc un facteur hypocalcémiant, secrété vraisemblablement par les parathyroïdes : la calcitonine.

En 1963, Kumar et coll. ([2]) confirmèrent son existence chez le Chien, sans pouvoir toutefois affirmer sa nature parathyroïdienne.

Chez le rat parathyroïdectomisé, Cameron et Copp (1963) ([3]) injectèrent des extraits parathyroïdiens. L'hypercalcémie est de 3 à 6 fois supérieure à celle décelée chez le témoin normal, fait que ces auteurs interprètent en disant qu'il y a libération de calcitonine chez le témoin pour contrebalancer l'hypercalcémie.

Opérant sur le Mouton, dont ils perfusent les parathyroïdes externes, Copp et Henze (1964) ([4]) affirment ensuite la nature parathyroïdienne de la calcitonine.

Hirsh et coll. (1963) ([5]) s'appuyant sur d'élégantes expériences, viennent de signaler l'existence d'un facteur hypocalcémiant d'origine thyroïdienne chez le Rat : « la thyrocalcitonine ».

Des perfusions de la thyroïde chez le chien parathyroïdectomisé permettent à Foster et coll. (1964) ([6]) de montrer que cette glande est bien responsable de la sécrétion d'un facteur hypocalcémiant. Ces auteurs démontrent en 1964 ([7]) que la perfusion d'une parathyroïde externe par du sang riche en calcium chez la Chèvre, ne produit aucune variation du taux de calcium, par contre, si l'on inclut dans la perfusion, la thyroïde, l'effet est appréciable et se traduit par une nette diminution du taux de calcium. Pour eux, la thyroïde secrète la calcitonine, et « calcitonine » et « thyrocalcitonine » ne constituraient qu'une seule et même substance.

A la suite de ces expériences *in vivo*, Hirsh et coll. (1964). ([8]), Baghdiantz et coll. (1964) ([9]) ont pu obtenir, par des méthodes différentes des extraits purifiés de cette nouvelle hormone thyroïdienne, qui manifestent chez l'animal, une forte activité hypocalcémiante.

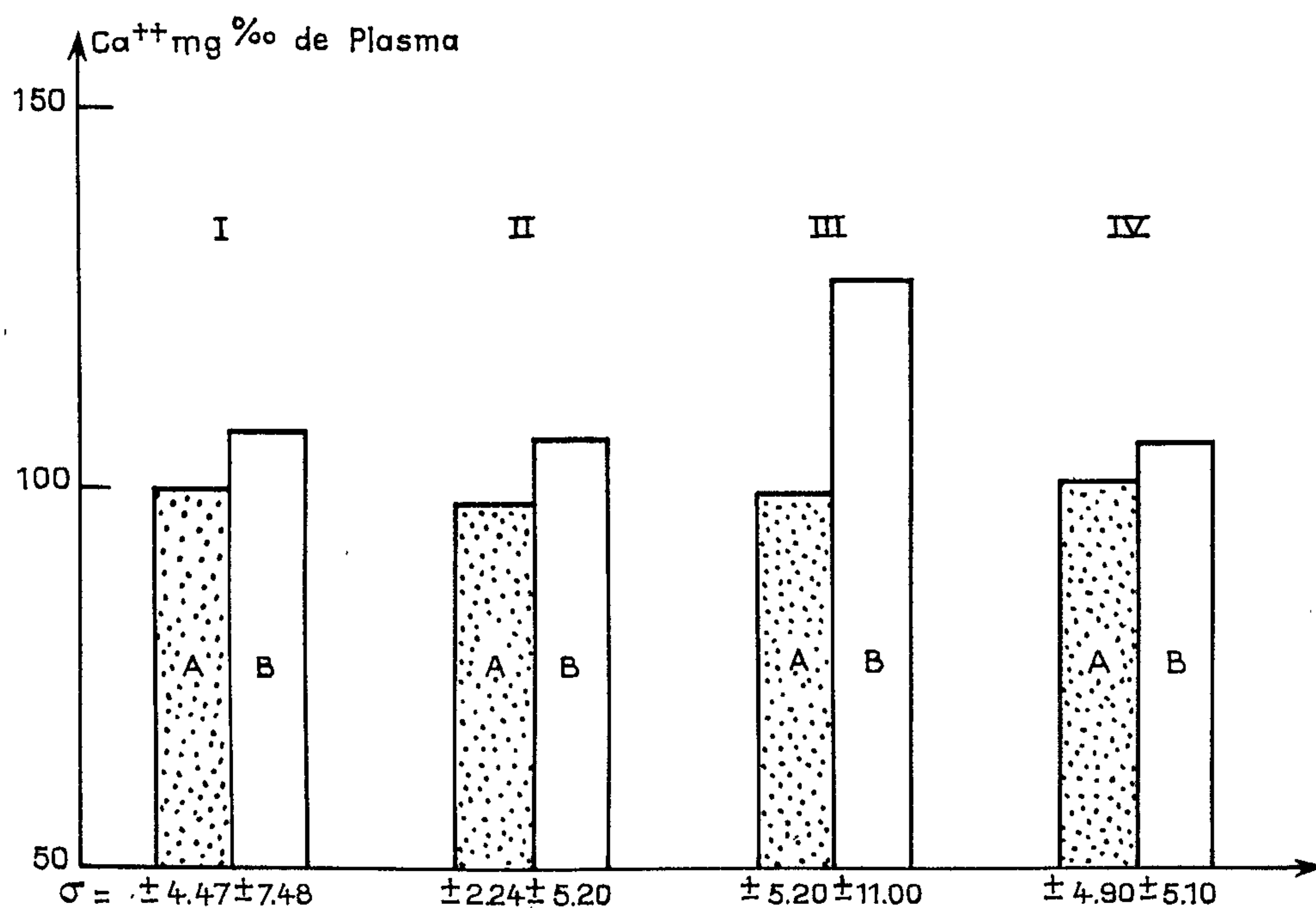
Talmage (1965) ([10]) vient de confirmer tout récemment sur le Rat, la réalité de facteur, lui attribuant une origine strictement thyroïdienne. Par contre, Care (1965) ([11]) croit en l'existence de deux facteurs distincts, l'un thyroïdien, l'autre parathyroïdien.

En présence de cette controverse, nous apportons ci-dessous des preuves supplémentaires en faveur de l'origine thyroïdienne de la calcitonine,

mais mettant en évidence la non-participation de l'hypophyse dans sa sécrétion.

Nous avons constitué quatre séries de 16 rats femelles, souche Wistar, d'un poids compris entre 190 et 210 g, traités de la manière suivante :

Série I : Rats témoins.
» II : » parathyroïdectomisés.
» III : » thyroparathyroïdectomisés.
» IV : » hypophysectomisés.



Série I : Rats normaux.
» II : » parathyroïdectomisés.
» III : » thyroparathyroïdectomisés.
» IV : » hypophysectomisés.
Les lots A reçoivent une injection de ClNa.
Les lots B reçoivent une injection de « Para-Thor-Mone » Lilly.

L'hypophysectomie a été effectuée selon une technique déjà décrite [12]. La thyroïdectomie ne pose pas de problème particulier. Quant à la parathyroïdectomie, elle s'effectue comme une thyroïdectomie : une fois la région thyroïdienne découverte, on décolle très lentement les parathyroïdes situées au pôle postérieur de chaque lobe thyroïdien. Toutefois, l'ablation des parathyroïdes inférieures n'est pas réalisée.

Chacune des séries (I, II, III et IV) est ensuite divisée en deux lots A et B.

Le lot A reçoit par voie sous-cutanée 2 ml d'une solution de ClNa à 9 ‰,

Le lot B, 2 ml d'extrait parathyroïdien (« Para-Thor-Mone » Lilly) soit 100 U. S. P. par 100 g de rat.

Ces injections sont effectuées immédiatement après la parathyroïdectomie, et la thyroparathyroïdectomie, 10 jours environ après l'hypophysectomie.

Le sang est prélevé, 6 h après l'injection sur héparine (Roche) par voie aortique, sous anesthésie profonde à l'éther.

Les dosages plasmatiques de calcium sont alors effectués par complexométrie à l'EDTA ([13]). L'ensemble de nos résultats (moyenne de huit animaux pour chaque groupe) est rapporté dans la figure ci-contre.

L'injection d'extrait parathyroïdien augmente donc le taux de calcium plasmatique dans les lots B de toutes les séries. Cependant, cette augmentation est nettement supérieure pour le lot B série III (rats thyroparathyroïdectomisés). Elle est sensiblement identique à celle des témoins pour le lot B série II (rats parathyroïdectomisés) [en contradiction avec Cameron et Copp ([3])]. Pour le lot B série IV (rats hypophysectomisés), le résultat est également identique aux témoins : l'hypophyse n'a pas de rôle dans la sécrétion de calcitonine [Milhaud et Moukhtar (1965) ([14])].

Ces diverses expériences, nous amènent à conclure que la calcitonine est probablement d'origine thyroïdienne et non parathyroïdienne, comme l'affirmaient Cameron et Copp ([3]), résultats en accord avec les travaux de Hirsh et coll. [([5]), ([8])]. Foster et coll. ([7]), Baghdiantz et coll. ([9]) et Talmage et coll. ([10]). Enfin, cette sécrétion de calcitonine ne semble pas sous la dépendance de l'hypophyse.

(*) Séance du 9 août 1965.

([1]) D. H. Copp, E. C. Cameron, B. A. Cheney, A. G. F. Davidson et K. G. Henze, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 638.

([2]) M. A. Kumar, G. V. Foster et I. Mac Intyre, *Lancet*, *ii*, 1963, p. 480.

([3]) E. C. Cameron et D. H. Copp, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 114, 1963, p. 278.

([4]) D. H. Copp et K. G. Henze, *Endocrinology*, 75, 1963, p. 49.

([5]) P. F. Hirsh, G. F. Gauthier et P. L. Munson, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 244.

([6]) G. V. Foster, M. A. Kumar, A. Baghdiantz, H. A. Soliman, E. Slack, A. De Bats et I. Mac Intyre, 2*nd Europ. Symp. Calcified Tissues*, Liège, 1964, in *Calcified Tissues*, edited by L. J. Richelle et M. J. Dallemagne, 1965, p. 411.

([7]) G. V. Foster, A. Baghdiantz, M. A. Kumar, E. Slack, H. A. Soliman et I. Mac Intyre, *Nature*, 202, 1964, p. 1303.

([8]) P. H. Hirsh, E. F. Voelkel et P. L. Munson, *Science*, 146, 1964, p. 412.

([9]) A. Baghdiantz, G. V. Foster, A. Edwards, M. A. Kumar, E. Slack, H. A. Soliman et I. Mac Intyre, *Nature*, 203, 1964, p. 1027.

([10]) R. V. Talmage, J. Neuenschwander et L. Kraintz, *Endocrinology*, 76, 1965, p. 103.

([11]) A. D. Care, *Nature*, 205, 1965, p. 1289.

([12]) J. M. Meunier, *Thèse Doctorat Sciences*, Bordeaux, 1961.

([13]) C. Bohuon et B. Festy, *Path et Biol.*, 7, 1959, p. 131.

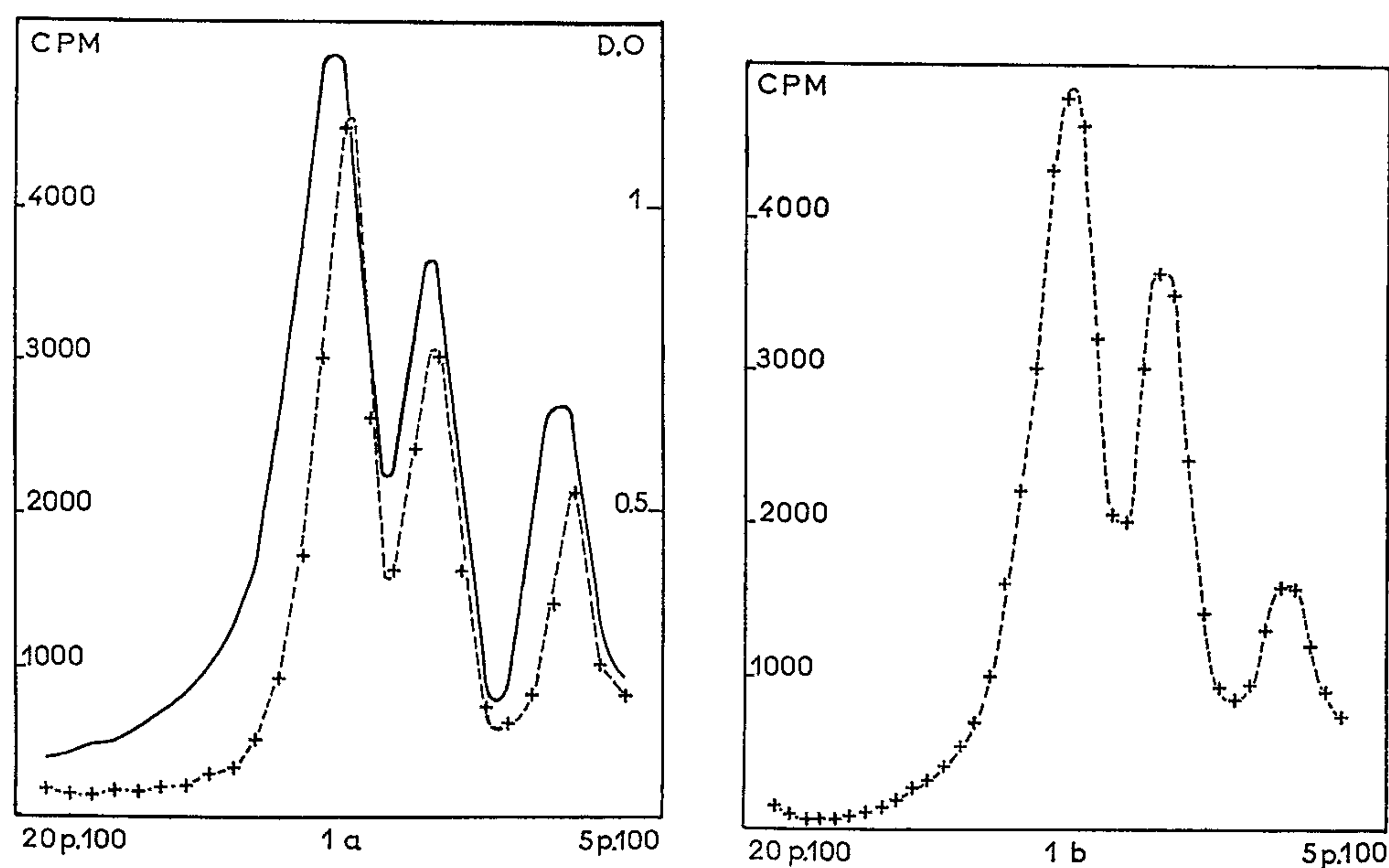
([14]) G. Milhaud et M. S. Moukhtar, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3179.

(Laboratoire de Physique nucléaire appliquée et Radiobiologie, et Unité de Recherche de l'I.N.S.E.R.M., Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine et Pharmacie de Bordeaux.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications de l'état moléculaire et de la localisation des acides ribonucléiques dans le cytoplasme des cellules de culture* KB, *suivant la phase de développement de la culture*. Note (*) de MM. **Louis Colobert** et **Pierre Louisot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En phase de multiplication cellulaire active, le matériel ribonucléique des cellules KB est essentiellement représenté par les RNA (28 et 16 S) des ribosomes de l'ergastoplasme, alors qu'en phase stationnaire de culture, il est localisé dans la phase cytoplasmique soluble sous la forme d'une masse importante de RNA 4-5 S. Il existe d'autre part dans les membranes, à tous les stades de la culture, une quantité constante de RNA 4-7 S.

Dans les cellules de culture KB en couche monocellulaire, le degré de polymérisation des acides ribonucléiques dépend du stade de la culture, comme l'ont montré Colobert et Louisot [1] (*fig.* 1 *a* et 2 *a*). L'étude de la répartition d'un précurseur radioactif, introduit au moment du repiquage de la culture avant la multiplication cellulaire qui lui fait suite (uracile ^{14}C-2), entre les RNA des fractions microsomiques et de la phase cytoplasmique soluble, dans la mesure où il permet



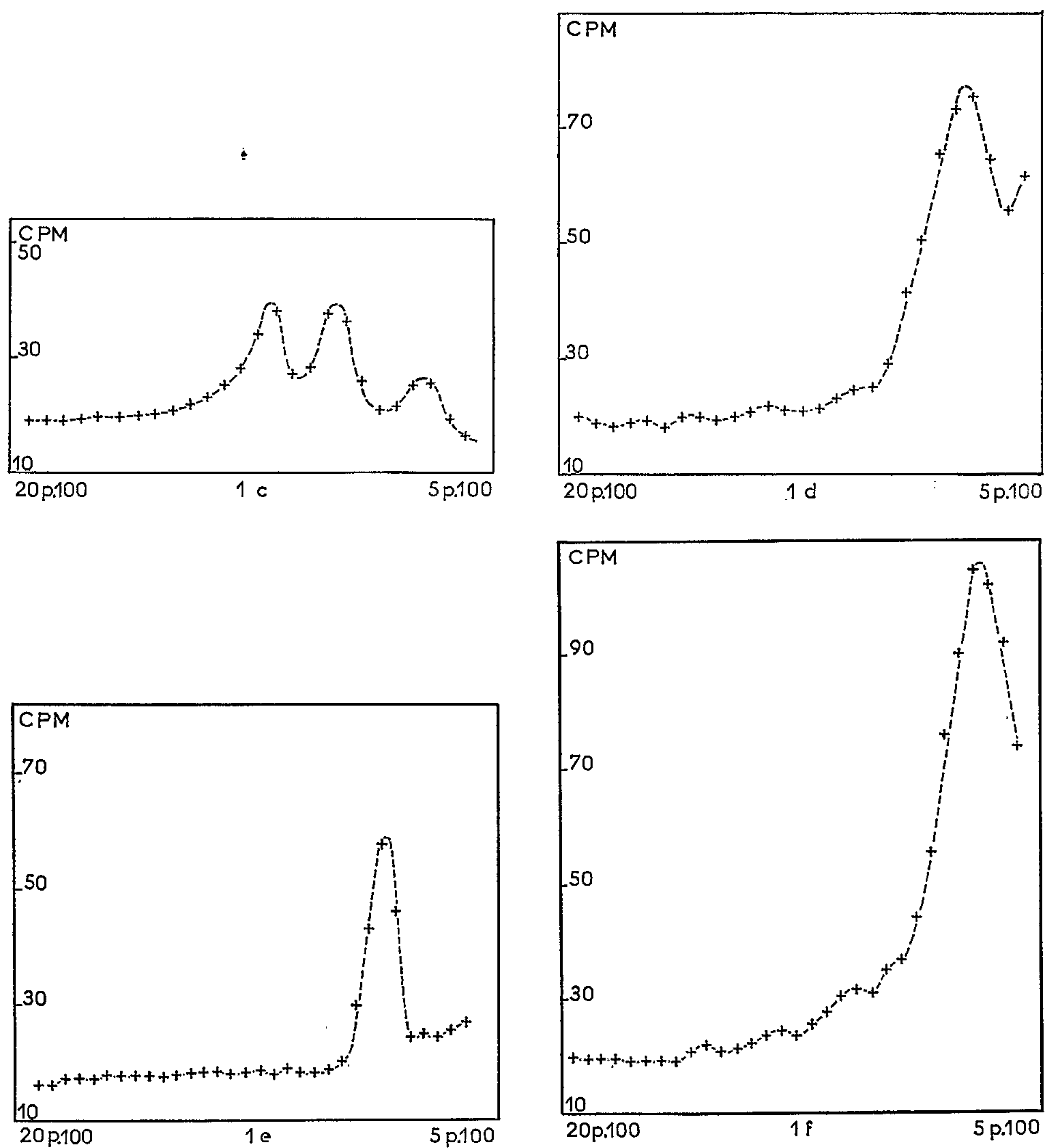
LÉGENDE DES FIGURES.

Sédimentation dans un gradient de concentration de saccharose 5-20 % (Mg^{++} 10^{-4} M) des différentes fractions de RNA cytoplasmiques (« Spinco », rotor SW 25, 20 000 t/mn, 14 h).

Fig. 1. — Cellules KB en phase de multiplication active (40e heure).
(*a*) RNA cellulaire total;
(*b*) RNA des ribosomes liés;
(*c*) RNA des ribosomes libres;
(*d*) RNA des membranes ergastoplasmiques;
(*e*) RNA des membranes du réticulum;
(*f*) RNA de la phase cytoplasmique soluble.

d'apprécier la quantité réelle de RNA de chaque catégorie, confirme ce point de vue.

En phase de multiplication cellulaire active (40e heure de culture) la quasi-totalité du précurseur radioactif se localise dans les RNA (28 S, 16 S) des ribosomes *liés* aux membranes, c'est-à-dire au niveau de l'ergastoplasme (*fig.* 1 *b*). Le reste du marqueur se répartit entre les RNA (28 S, 16 S)



des ribosomes libres (*fig.* 1 *c*), les RNA (4-7 S) des membranes de l'ergastoplasme (*fig.* 1 *d*), de celles du réticulum (*fig.* 1 *e*) et les RNA (4-5 S) de la phase cytoplasmique soluble (*fig.* 1 *f*).

Lorsque les cellules sont en phase stationnaire de culture (6e jour) et bien qu'elles demeurent encore parfaitement viables, la localisation et l'état moléculaire des RNA cytoplasmiques sont profondément modifiés. La quasi-totalité de la radioactivité apparaît alors dans la phase cyto-

plasmique soluble sous la forme d'un RNA 4-5S (*fig.* 2*f*). Les ribosomes liés ne contiennent plus qu'une faible quantité de RNA dépolymérisé (4-10S) (*fig.* 2 *b*), alors que les RNA (28, 16 et 4-10S) des ribosomes libres (*fig.* 2*c*) et les RNA (4-7S) des membranes (*fig.* 2*d* et 2*e*) sont peu marqués.

Les remaniements de structure et de localisation intéressent donc surtout les RNA (28S, 16S) des ribosomes *liés* aux membranes. Ils sont dépoly-

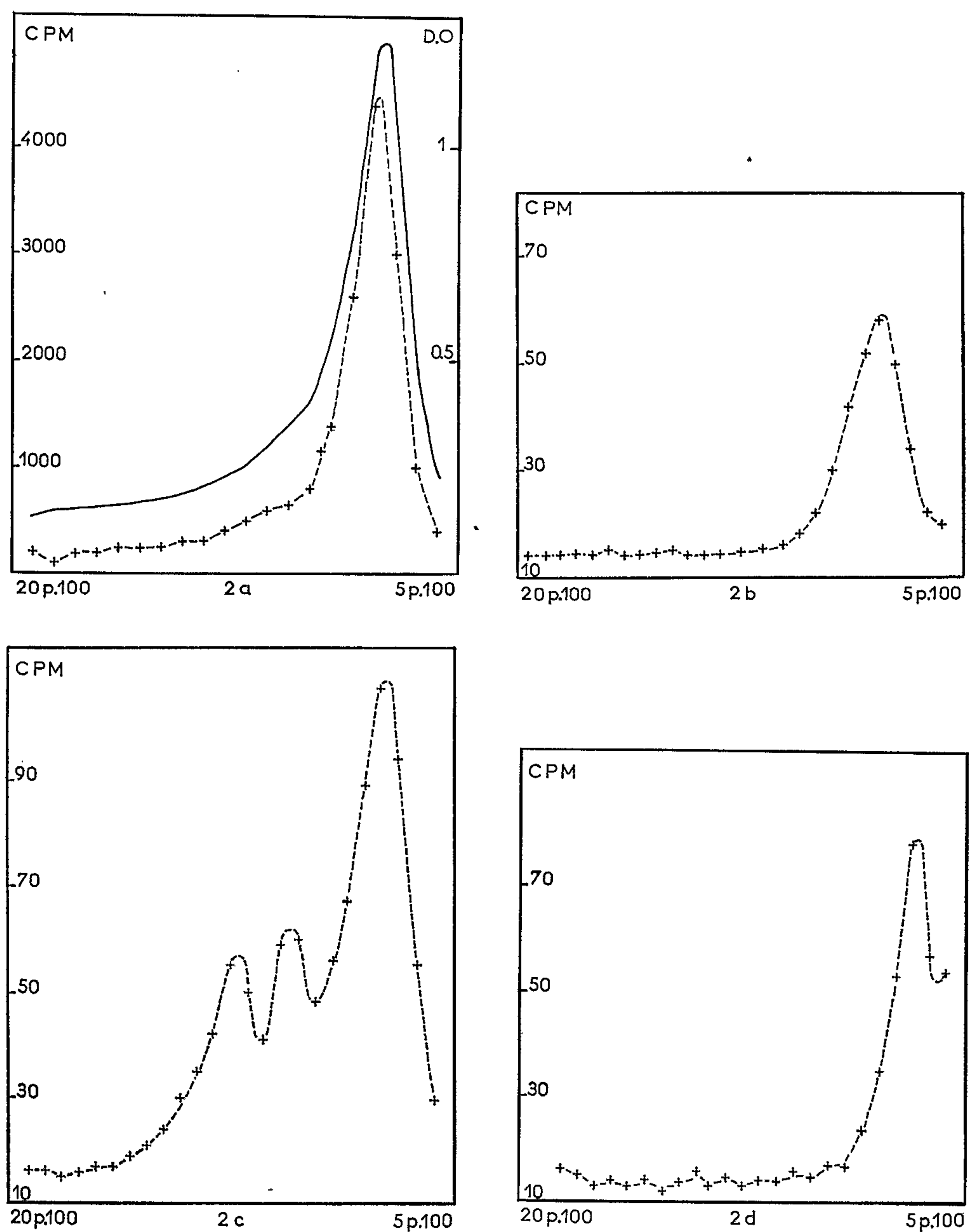
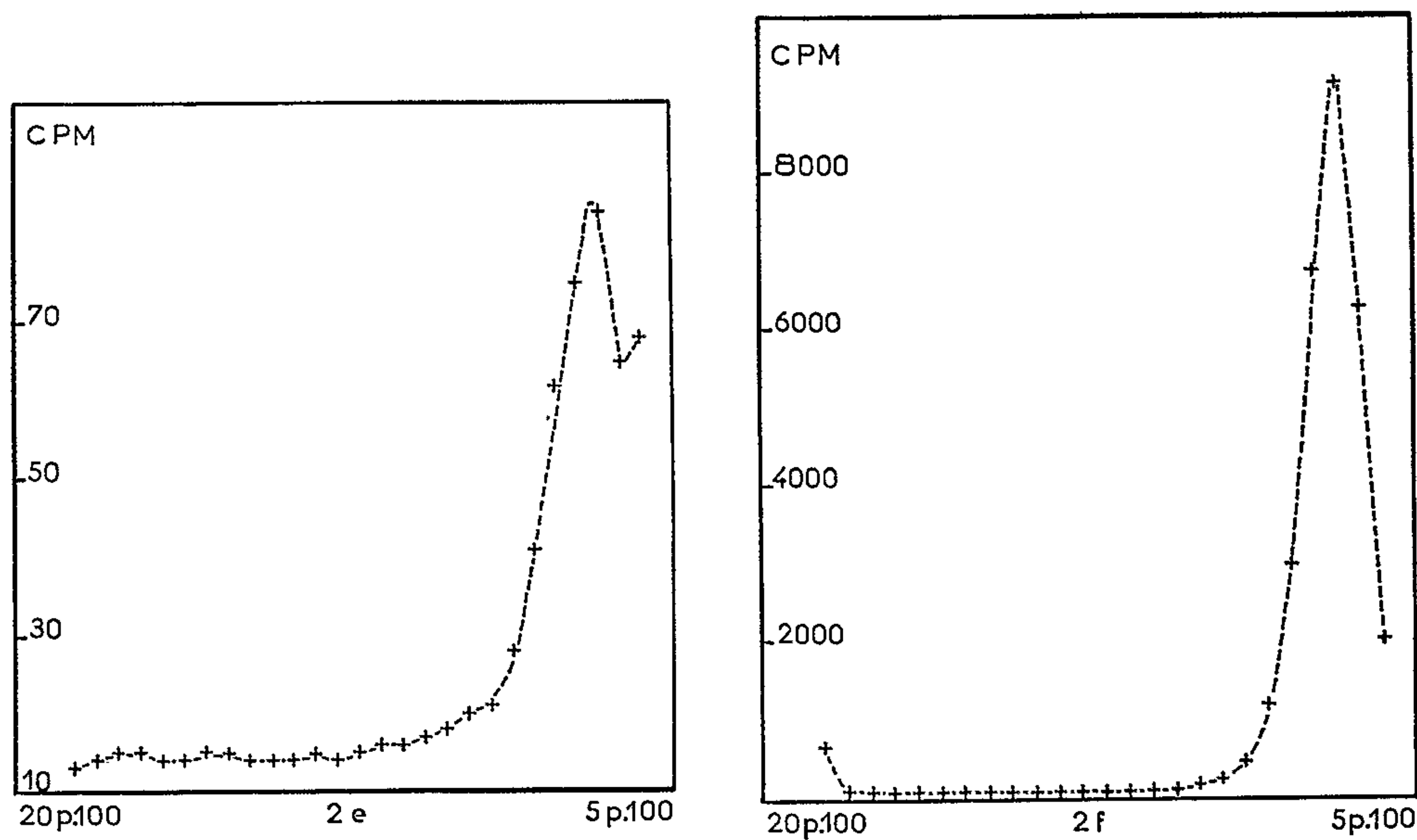


Fig. 2. — Cellules KB en phase stationnaire de culture (6e jour).
a, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, mêmes légendes que pour la figure 1.

En trait plein : la densité optique à 260 mμ.
En trait pointillé : la radioactivité en coups par minute.

mérisés en RNA 4-5S qui semble passer dans la phase cytoplasmique soluble où il est indiscernable du RNA de transfert. Aronson et Mc Carthy [(2), (3)], Takanami (4) ont constaté *in vitro* la dépolymérisation des RNA ribosomiques d'*Escherichia coli* en RNA 4S. *In vivo*, avec des cultures bactériennes en milieu carencé en magnésium, Mc Carthy (5) et Suzuki et Hayashi (6) ont mis en évidence un phénomène identique. Il apparaît donc que, dans les cellules eucaryotes comme dans les cellules protocaryotes, le ralentis-



sement des synthèses entraîne une dépolymérisation des RNA ribosomiques en sous-unités 4-5S préexistantes ou non.

D'autre part, les grandes différences observées dans le marquage isotopique sont en faveur de l'absence d'une relation précurseur-dérivé entre les ribosomes libres et liés de la cellule, en accord avec les résultats de Moulé et coll. (7) sur le foie de rat.

Enfin, un RNA 4-7S est présent dans les membranes endoplasmiques à tous les stades de la culture. Son marquage est stable, et il n'a sans doute pas de rôle précurseur direct des RNA ribosomiques, comme Sachs (8) l'avait déjà supposé. Il n'est d'ailleurs pratiquement pas affecté par les remaniements des RNA.

(*) Séance du 30 août 1965.

(1) L. Colobert et P. Louisot, *Biochim. Biophys. Acta*, 91, 1964, p. 421.
(2) A. I. Aronson et B. J. Mc Carthy, *Biophys. J.*, 1, 1961, p. 215.
(3) B. J. Mc Carthy et A. I. Aronson, *Biophys. J.*, 1, 1961, p. 227.
(4) M. Takanami, *Biochim. Biophys. Acta*, 39, 1960, p. 152.
(5) B. J. Mc Carthy, *Biochim. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 880.
(6) H. Suzuki et Y. Hayashi, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 610.
(7) Y. Moule et G. Delhumeau de Ongay, *Biochim. Biophys. Acta*, 91, 1964, p. 113.
(8) H. Sachs, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 643.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, Division de Microbiologie*, 108, *boulevard Pinel, Lyon*, 3e, *Rhône*.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 OCTOBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

MM. **RENÉ HAZARD** et **HENRI NORMANT** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à l'une des places nouvellement créées dans la division des Académiciens libres.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **JEAN ORCEL**, *Carte volcanologique des Virunga (Afrique centrale); Introduction générale et Notice explicative de la feuille n° 1*, par R. L. G. THONNARD et M. E. DENAEYER (Université de Bruxelles);

— par M. **MAX MOUSSERON**, *Introduction à la chimie, Propriétés générales des molécules et ions, Structure et réactivité des molécules organiques*, par JEAN JULLIEN dont il a écrit la Préface.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférence donnée au Palais de la Découverte, le 6 mars 1965 : *Aspects de la Pensée de Mendel*, par JACQUES PIQUEMAL;

2° *La transformation de convolution*, par I. I. HIRSCHMAN et D. V. WIDDER, traduit par B. PÉNICAUT;

3° Cahiers du Séminaire dirigé par CHARLES EHRESMANN, *Topologie et Géométrie différentielle.* Volume VII.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **ALFRED KASTLER** signale la présence de M. **WAN TEH-CHAO** qui offre, en hommage, un Ouvrage intitulé *The 1964 Peking Symposium.*

M. le **PRÉSIDENT** lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. JEAN LECOMTE rend compte à l'Académie du CONGRÈS DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE, qui s'est tenu à Copenhague du 14 au 20 août 1965 (*).

Il s'exprime en ces termes :

MONSIEUR LE PRÉSIDENT,

MES CHERS CONFRÈRES,

Le Congrès de Spectroscopie moléculaire qui a eu lieu à Copenhague du 14 au 20 août, bien qu'intitulé le huitième était, en réalité, le dixième à la suite des deux premiers qui se sont tenus à Paris et à Constance en 1947. Mon Confrère Kastler et moi-même avons donc fondé une œuvre durable, puisque, depuis ce moment s'est installée une régularité de deux années. Ce groupement de Spectroscopie moléculaire européen présente la particularité remarquable de ne posséder ni bureau permanent, ni patronage fixe, ni fonds particuliers : malgré toutes les difficultés rencontrées, des organisateurs de bonne volonté ont jusqu'ici surgi, dans des différentes villes universitaires, juste à point nommé pour poursuivre la tradition biennale. Indiquons que nos collègues des États-Unis d'Amérique ont senti la nécessité d'avoir aussi des réunions analogues : tous les deux ans, une « Gordon Conference » se tient outre-Atlantique les années paires, en alternant avec les réunions de notre groupe européen, qui ont lieu les années impaires.

D'une cinquantaine de participants en 1947, ce nombre a dépassé 1000 à Copenhague cette année, attestant l'utilité de ce genre de rencontres. Mais pour présenter des Communications dans des sujets aussi nombreux que variés, utilisant un éventail fort ouvert de disciplines : infrarouge, Raman, ultraviolet, microondes, résonance magnétique nucléaire, dans lesquelles non seulement les techniques expérimentales ont été passées en revue, mais où la théorie aussi a tenu une place non négligeable, il n'a pas fallu moins de dix sessions parallèles; d'où de grandes difficultés pour les participants zélés. Mais les organisateurs de cette réunion ne pouvaient agir autrement pour faire entrer les très nombreuses communications et exposés généraux dans le temps très restreint de quatre jours de séances. Aussi, pour lutter contre cette maladie de croissance, malgré tout bien sympathique, il faudra, pour la prochaine réunion en 1967, limiter les sujets traités.

Le Professeur Borge Bak, organisateur du Congrès peut être fier du succès de son œuvre et de l'ambiance de très grande cordialité, qui n'a cessé de régner entre les représentants d'une vingtaine de nations. Une série de réceptions, dans lesquelles le Comité d'organisation, la ville de Copen-

hague et le Professeur Bak lui-même ont joué un rôle de premier plan, contribuèrent beaucoup à créer une ambiance particulièrement sympathique et propre aux échanges de vues.

Les séances ont eu lieu dans l'Institut Oersted de l'Université, récemment inauguré, et les participants ont évoqué avec émotion le souvenir du regretté Professeur Langseth, créateur de cet Institut et promoteur de la réunion de 1965.

La délégation française, que nous avions l'honneur de conduire, comptait un nombre satisfaisant de participants, dont une dizaine avait été aidés dans leurs frais de déplacement par la Direction générale des Affaires culturelles et techniques. Il faut malheureusement constater, qu'en dehors de la trentaine de communications présentées par nos compatriotes et des remerciements que nous avons exprimés au Professeur Bak, au banquet de clôture, on n'a guère entendu la langue française, la présentation des communications et les discussions ayant eu lieu presque exclusivement en anglais. Nous noterons cependant que les sommaires des communications françaises étaient imprimés dans leur langue maternelle, ce dont il faut remercier les organisateurs.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

A 16 h 40 m, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 10 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sous-groupes simples et idéaux simples des groupes réticulés.*

Note (*) de M. **František Šik**, présentée par M. René Garnier.

On étudie des sous-groupes J d'un groupe réticulé G dont le groupe-quotient G/J est totalement ordonné.

Soit G un groupe réticulé, $G \neq o$. On sait que le groupe-quotient G/J du groupe G, modulo un sous-groupe distingué isolé sous-réticulé, J, est encore un groupe réticulé.

1. *Soit* J *un sous-groupe isolé sous-réticulé de* G. *Une relation* $\geq$ *qu'on définit sur* $G/_l J$ *en posant* $a + J \geq b + J$ *s'il existe un* $f \in J$ *tel que* $a + f \geq b$, *est un ordre réticulé distributif de* $G/_l J$.

On appelle *composante* (de G) l'ensemble $A' = \{x \in G : |x| \wedge |a| = o, a \in A\}$, où $\emptyset \neq A \subset G$. Le symbole a' signifie la composante $\{a\}'$; d'une manière analogue : $a'' = (\{a\}')'$. On dénote :

$$\Pi' = \{a' : a \in G\} \qquad \text{et} \qquad \Pi = \{a'' : a \in G\}.$$

2. *Pour que l'ordre* $\geq$ *de* $G/_l J$ *soit total, il faut et il suffit qu'on ait* $a \in J$ *ou* $a' \subset J$ *pour tout élément* $a \in G$.

Les sous-groupes isolés sous-réticulés (resp. distingués isolés sous-réticulés) qui vérifient la condition précédente sont dits *sous-groupes simples* (resp. *idéaux simples*).

Soit Δ un sup-demi-treillis. On dénote par $\mathfrak{U}(\Delta)$ l'ensemble des ultra-antifiltres de Δ. Quel que soit $x \in \mathfrak{U}(\Pi')$, l'ensemble $Ux \left(= \bigcup_{a' \in x} a'\right)$ est un sous-groupe simple de G [(3), 4.8] et l'on a $\bigcap \{Ux : x \in \mathfrak{U}(\Pi')\} = o$ [(3), lemme 2]. Il en résulte :

3. *Il existe un isomorphisme du treillis* G *sur un sous-treillis du produit direct ordonné des ensembles totalement ordonnés.*

L'ensemble formé des sous-groupes simples de G est inductif, donc tout sous-groupe simple contient un élément-minimal de cet ensemble ordonné, élément-minimal qu'on appelle le *sous-groupe simple minimal.* On définit d'une manière analogue les *idéaux simples minimaux.*

4. $\{Ux : x \in \mathfrak{U}(\Pi')\}$ *est l'ensemble formé de tous les sous-groupes simples minimaux de* G.

Un groupe réticulé qui admet une réalisation concordante [(2), chap. III] s'appelle *r-groupe.* Dans un r-groupe, tout a' est sous-groupe distingué [(3), 2.2]; par conséquent, on a :

5. *Dans un r-groupe, l'ensemble des sous-groupes simples minimaux et celui des idéaux simples minimaux sont les mêmes.*

La relation existant entre les sous-groupes simples minimaux et les idéaux simples minimaux d'un groupe réticulé G est mise en évidence par la proposition suivante.

6. *Si* J *est un idéal simple minimal et* L *un sous-groupe simple minimal contenu dans* J, *alors* $N(L) = J$. [$N(L)$ désigne le sous-groupe distingué de G engendré par l'ensemble L.]

Le problème consistant à déterminer des sous-groupes simples minimaux L pour lesquels $N(L)$ est un idéal simple minimal, reste ouvert.

7. *Un sous-groupe isolé sous-réticulé* J *de* G *est un sous-groupe simple minimal si et seulement si l'on a, pour tout élément* $a \in G : a \in J \Rightarrow a' \not\subset J$.

Les résultats précédents et le lemme 1 (3) entraînent :

8. *Quels que soient* $a \in G$ *et* $x \in \mathfrak{U}(\Pi')$, *on a*

$$a' \subset Ux \iff a' \in x \iff a \overline{\in} Ux \iff a'' \not\subset Ux.$$

9. *Si l'on a* $x \in \mathfrak{U}(\Pi)$, *l'ensemble* Ux *est un sous-groupe simple* (*minimal*) *si, et seulement si, une des conditions équivalentes suivantes est vérifiée* (*$\check{\Delta}$ signifie le treillis dual par rapport à Δ; $y = \{a' : a \overline{\in} Ux\}$*) :

a. $y \in \mathfrak{U}(\Pi')$; *b.* $\Pi \setminus x \in \mathfrak{U}(\check{\Pi})$; *c.* $G^+ \setminus Ux \in \mathfrak{U}(\check{G}^+)$; *d.* $Ux = Uy$.

On appelle *composantes maximales* les éléments maximaux de l'ensemble ordonné des composantes $\neq G$. La définition des *composantes minimales* est analogue.

10. *Les composantes maximales sont des sous-groupes simples minimaux. Une composante* $\neq G$, *qui est un sous-groupe simple, est maximale.*

La proposition 10 entraîne une caractérisation des groupes réticulés qui ne sont pas totalement ordonnés et qui contiennent précisément deux composantes $\neq G$, de manière que G possède un sous-groupe J qui jouit d'une des propriétés équivalentes que voici :

a. J *est un sous-groupe simple totalement ordonné;*

b. J *est une composante maximale et minimale.*

Tous les sous-groupes réticulés qui ont la propriété précédente sont des produits libres de trois groupes totalement ordonnés A, B, C, $A \neq o \neq B$, avec les relations de définition :

$$c + a = \alpha_c(a) + c, \qquad c + b = \beta_c(b) + c,$$
$$a + b = b + a \qquad (a \in A,\ b \in B,\ c \in C),$$

où α_c et β_c sont certains isomorphismes des groupes ordonnés A et B. [MM. Conrad et Clifford se sont occupés d'un problème analogue (1).]

11. *x étant un antifiltre de* Π', *l'ensemble* U*x* *est un sous-groupe simple (et par suite minimal) s'il existe précisément un* $y \in \mathfrak{U}(\Pi')$ *contenant x, et dans ce cas seulement. Une condition équivalente consiste en ceci :* $a \in G \setminus Ux$ *entraîne* $a' \subset Ux$.

Parmi les idéaux simples de G qui présentent le caractère de maximalité se trouvent les idéaux J vérifiant la condition suivante : Pour $a \in G \setminus J$, on a $b > a$ quel que soit $b \in J$ ou $a > b$ quel que soit $b \in J$.

12. *Un idéal* J *du type précédent est caractérisé, soit par la propriété :* $a' \subset J$ *pour tout élément non nul* $a \in G$, *soit par la suivante : Tout élément* $a \in G \setminus J$ *est une unité faible de* G. *La somme de toutes les composantes* $\neq G$ *est le plus petit idéal jouissant de cette propriété.*

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) P. F. Conrad et A. H. Clifford, *Proc. Glasgow M. Assoc.*, 4, 1960, p. 111-113.

(2) P. Ribenboim, *Théorie des groupes ordonnés*, Bahía Blanca, 1963.

(3) F. Šik, *Memorias Fac. Cie. Univ. Habana*, 1, ser. mat., fasc. 1, 1963, p. 19-25 et fasc. 2-3, 1964, p. 1-29.

(*Faculté des Sciences, Université J. E. Purkyně, 2a, Janáčkovo nám., Brno, Tchécoslovaquie.*)

THÉORIE DES GROUPES. — *Les groupes libres modulo n.* Note (*) de M[lle] **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

On étudie, dans cette Note, une vaste catégorie de groupes multiplicatifs appelés libres modulo n (n = entier $\geqq 2$) qui possèdent des ensembles de générateurs dont toutes les relations caractéristiques présentent un caractère commun : elles sont triviales modulo n. On trouvera ci-après la définition de ce caractère ainsi qu'un aperçu des principales propriétés des groupes libres modulo n.

Soit n un entier $\geqq 2$, soit G un groupe multiplicatif d'élément neutre 1, soit $A = \{ a_\lambda \}$, $\lambda \in \Lambda$, un ensemble de générateurs de G et soit $f(a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_k})$ une composition finie des éléments d'un sous-ensemble fini $A^* = \{ a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_k} \}$ de $A (k \geqq 1)$. f est un produit de puissances entières d'éléments de A^*, qui peut se mettre sous la forme : (1) $f = a_{i_1}^{j_1} a_{i_2}^{j_2} \ldots a_{i_r}^{j_r}$, où r est un entier $\geqq k$, $a_{i_l} \in A^*$, $l = 1, \ldots, r$, $a_{i_l} \neq a_{i_{l+1}}$, $l = 1, 2, \ldots, r-1$, et où $j_1, \ldots, j_r$ sont des entiers non nuls, si f ne se réduit pas à 1 par le seul jeu des axiomes de groupe multiplicatif.

La réduction de f modulo n s'opère de la façon suivante : on réduit tous les exposants j_l modulo n et l'on supprime tous facteurs $a_{i_l}^{j_l}$ dont l'exposant j_l est $\equiv 0 \pmod{n}$. Si après cette opération, il reste des facteurs non supprimés, par le seul jeu des axiomes de groupe multiplicatif, on mettra le produit réduit sous la forme : (1') $a_{m_1}^{n_1} \ldots a_{m_s}^{n_s} (s \leqq r)$, où $a_{m_l} \in A^*$, $l = 1, \ldots, s$, $a_{m_l} \neq a_{m_{l+1}}$, $l = 1, \ldots, s-1$, n_l est un entier non nul, $l = 1, \ldots, s$. On réduit ensuite à nouveau tous les exposants n_l modulo n et l'on supprime tous les facteurs dont l'exposant réduit est nul. Et ainsi de suite, aussi longtemps que la réduction est possible. Après un nombre fini d'opérations, on parviendra, soit à un produit réduit qui ne contient plus aucun facteur; on dira alors que f est totalement réductible modulo n et l'on posera le reste r de la réduction de f modulo n égal à 1. Ou bien on parviendra finalement à un produit de la forme $r = a_{u_1}^{v_1} \ldots a_{u_t}^{v_t}$, où $t \geqq 1$, $a_{u_l} \in A^*$, $l = 1, \ldots, t$, $a_{u_l} \neq a_{u_{l+1}}$, $l = 1, \ldots, t-1$ et $1 \leqq v_l \leqq n-1$, $l = 1, \ldots, t$. Dans ce cas, r est appelé le reste de la réduction modulo n de f et f n'est pas totalement réductible modulo n.

Une relation de la forme : (2) $f(a_1, \ldots, a_k) = 1$, entre éléments de A est dite *triviale modulo n* si f est une composition finie d'éléments de A, totalement réductible modulo n.

Le groupe G est dit *libre modulo n* s'il possède (au moins) un ensemble A de générateurs — dits libres modulo n — qui ne sont liés que par des relations triviales modulo n.

Un groupe multiplicatif G est dit *quasi libre* s'il possède (au moins) un ensemble de générateurs A — dits quasi libres — qui ne sont liés que par des relations de la forme (2), où f est une composition finie d'éléments de A, de degré nul par rapport à chacun d'eux. Il est dit quasi libre modulo n s'il possède au moins un ensemble A de générateurs — dits quasi libres

modulo n — qui ne sont liés que par des relations quasi triviales modulo n de la forme (2), où f est une composition finie d'éléments de A de degré $\equiv 0 \pmod{n}$ par rapport à chacun d'eux.

Il ressort aussitôt de la définition d'un groupe libre modulo n que tout groupe libre modulo n est aussi quasi libre modulo n et, par suite, il jouit de toutes les propriétés des groupes quasi libres modulo n : il est fondamental, A est un ensemble irréductible de générateurs de G (on ne peut remplacer dans A aucun ensemble fini d'éléments par un nombre plus petit d'éléments de G et obtenir à nouveau un ensemble de générateurs de G) l'ensemble M_0 des éléments de G qui sont des compositions finies d'éléments de A de degré $\equiv 0 \pmod{n}$ par rapport à chacun d'eux est un sous-groupe invariant de G, on peut décomposer les éléments de G en classes d'équivalence M qui forment un groupe abélien Γ par rapport à la loi de multiplication des complexes, et dont M_0 est l'élément neutre. Quel que soit le sous-groupe γ de Γ, la réunion des classes M qui font partie de Γ est un sous-groupe invariant de G.

Tout groupe libre est libre modulo n, quel que soit $n = 2, 3, \ldots$. Réciproquement, tout groupe qui possède au moins un ensemble de générateurs qui sont libres modulo n, quel que soit $n = 2, 3, \ldots$, est libre.

Soit G un groupe libre modulo n et soit $A = \{a_\lambda\}$, $\lambda \in \Lambda$, un ensemble de ses générateurs libres modulo n. Tout élément c de G est une composition finie d'éléments de A et deux compositions finies quelconques d'éléments de A qui représentent le même élément c de G conduisent au même reste r_c, lorsqu'on les réduit modulo n, r_c est appelé le reste de c modulo n. On peut répartir les éléments de G en classes d'équivalence en prenant, dans une même classe C_r, deux éléments de G dans le cas et ce cas seulement où ils ont le même reste r modulo n. L'ensemble C_1 des éléments de G qui ont 1 pour reste modulo n, constitue un sous-groupe invariant de G. En composant les classes G d'après la règle de multiplication des complexes (ensembles d'éléments d'un groupe multiplicatif), on munit l'ensemble de ces classes d'une structure de groupe multiplicatif dont C_1 est l'élément neutre, l'inverse d'une classe C_r dont chaque élément a pour reste modulo n $r = a_{u_1}^{\nu_1} \ldots a_{u_t}^{\nu_t}$, où le second membre est une composition finie d'éléments de A, irréductible modulo n, et où tous les exposants ν_l sont des entiers compris au sens large entre 1 et $n-1$, est la classe $C_{r^{-1}}$ formée de tous les éléments de g dont le reste modulo n, désigné par r^{-1}, est $a_{u_t}^{n-\nu_t} \ldots a_{u_1}^{n-\nu_1}$ (1).

Un élément de G est dit libre modulo n s'il fait partie d'un ensemble (au moins) de générateurs libres modulo n de G. Pour tout élément a libre modulo n de G il existe un sous-groupe invariant de G qui ne contient pas a. D'autre part, quel que soit le sous-ensemble A^* d'un ensemble A de générateurs libres modulo n de G, il existe un sous-groupe invariant de G qui ne contient aucun élément de A^*, mais qui contient, par contre, tous les éléments de l'ensemble $A - A^*$. Tous ces sous-groupes invariants

sont donc distincts et, par suite, si un groupe libre modulo n est engendré par un ensemble A de puissance $\mathfrak{m}$ de générateurs libres modulo n, il possède au moins $2^{\mathfrak{m}}$ sous-groupes invariants. Si un élément a de G est libre modulo n, il en est de même de a^{-1} et de cac^{-1}, quel que soit l'élément c de G.

Tout groupe libre modulo n possède au moins $2^{\mathfrak{m}}$ ensembles de générateurs libres modulo n, $\mathfrak{m}$ désignant la puissance de l'un de ces ensembles.

Tout groupe G libre modulo n possède au moins $2^{\mathfrak{m}}$ sous-groupes propres libres modulo n, tout sous-ensemble propre d'un ensemble quelconque de générateurs libres modulo n de G, de cardinal $\mathfrak{m}$, engendrant un tel sous-groupe.

Il existe des groupes libres modulo n qui possèdent des suites infinies de sous-groupes invariants G_0, G_1, G_2, ..., telles que G_i est un sous-groupe invariant de G_{i-1}, quel que soit $i = 1, 2, \ldots$, et où $G = G_0$.

Il existe des groupes libres modulo n engendrés par un ensemble de puissance quelconque, finie ou transfinie, de générateurs libres modulo n.

Parmi les groupes libres modulo n on distingue la catégorie des groupes libres modulo n *élémentaires* qui sont définis de la façon suivante : Soient $\mathfrak{m}$ et $\mathfrak{n}$ deux nombres cardinaux quelconques, soit $A = \{ a_\lambda \}$, $\lambda \in \Lambda$, un ensemble de puissance $\mathfrak{m}$ d'éléments libres et soit $B = \{ b_\mu \}$, $\mu \in M$, un ensemble de puissance $\mathfrak{n}$ d'éléments pour chacun desquels il existe une loi formelle d'itération qui est une loi de groupe, tout élément b_μ étant d'ordre n. Soit $C = A \cup B$ et soit G le produit libre de tous les groupes cycliques engendrés par les éléments de C. Par définition, G est un groupe libre modulo n élémentaire et C en est un ensemble de générateurs libres modulo n. Ces générateurs sont liés par les seules relations caractéristiques $b_\mu^n = 1$, quel que soit $\mu \in M$. Le groupe G est entièrement caractérisé par le couple ordonné de cardinaux $\mathfrak{m}$ et $\mathfrak{n}$ ainsi que par l'entier n, et il est indépendant de la nature de ses éléments. Si n est premier, tout sous-groupe d'ordre > 1 d'un groupe libre modulo n élémentaire est, à son tour, un groupe libre modulo n élémentaire et pour que deux groupes libres modulo n élémentaires G_1 et G_2 de cardinaux $\mathfrak{m}_1$, $\mathfrak{n}_1$ respectivement $\mathfrak{m}_2$, $\mathfrak{n}_2$ soient isomorphes, il faut et il suffit que $\mathfrak{m} = \mathfrak{m}_1$ et que $\mathfrak{n} = \mathfrak{n}_1$. Le groupe commutateur de tout groupe libre modulo n élémentaire se confond avec l'ensemble des compositions finies d'éléments de son ensemble de générateurs C, de degré nul par rapport à tout élément de A et de degré $\equiv 0 \pmod{n}$ par rapport à tout élément de B.

Soit à présent, $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{n}_1$, $\mathfrak{n}_2$, ... une suite finie ou infinie de nombres cardinaux quelconques, soit A un ensemble de puissance $\mathfrak{m}$ d'éléments libres et soit B_i un ensemble de puissance $\mathfrak{n}_i$ d'éléments dont chacun engendre un groupe cyclique d'ordre $t_i n$, $i = 1, 2, \ldots, t_i =$ entier, $1 \leqq t_1 < t_2 < \ldots$, soit $C = A \cup B_1 \cup B_2 \ldots$ et soit G le produit libre des groupes cycliques engendrés par les éléments de l'ensemble C. G est aussi un groupe libre modulo n, entièrement caractérisé par les cardinaux $\mathfrak{m}, \mathfrak{n}_1, \mathfrak{n}_2, \ldots, n, t_1, t_2, \ldots$, mais ce groupe n'est pas élémentaire.

Il est à noter que tout groupe libre modulo n n'est pas le produit libre de l'ensemble des groupes cycliques engendrés par les éléments de l'un au moins de ses ensembles de générateurs libres modulo n.

Ainsi, par exemple, le groupe de transformations des entiers engendré par les deux transformations : a qui fait passer de tout entier i à $i+1$ et b qui fait passer de tout entier positif impair $2i+1$ à $2i+2$, de tout entier positif pair $2i+2$ à $2i-1$ et de tout entier négatif $-i$ à $-i-1$ est libre modulo n. Les deux générateurs a et b sont d'ordre infini, et ils sont liés par une infinité de relations triviales modulo 2, parmi lesquelles signalons les relations $(a^{2h}b^{2h})^{h+1}=1$, quel que soit l'entier h. G est libre modulo 2, a, b est un ensemble de générateurs libres modulo 2 de ce groupe qui n'est pas le produit libre des groupes cycliques engendrés par a et b. Le groupe G possède une infinité indénombrable de sous-groupes non invariants ainsi qu'une infinité indénombrable de sous-groupes invariants, il possède une infinité indénombrable de suites normales de la forme $G_0, G_1, G_2, \ldots$, où $G_0=G$ et G_i est un sous-groupe invariant maximal de G_{i-1}, $i=1, 2, \ldots$. G possède également une infinité de couples de générateurs libres modulo n.

Un groupe libre modulo n est abélien si et seulement s'il est cyclique. Tout élément libre modulo n d'un tel groupe est d'ordre infini ou $\equiv 0 \pmod n$. Le centre de tout groupe libre modulo n non cyclique élémentaire a un seul élément : 1. Le sous-groupe commutateur se compose de l'ensemble des compositions, finies d'éléments de tout ensemble C de générateurs libres modulo n, de degré nul par rapport à tout élément d'ordre infini de C et de degré $\equiv 0 \pmod n$ par rapport à tout élément d'ordre fini de C.

Bien que tout groupe libre modulo n soit aussi quasi libre modulo n, la réciproque n'est pas vraie et l'étude des groupes libres modulo n est beaucoup plus délicate que celle des groupes quasi libres modulo n et pose encore une multitude de problèmes à résoudre. En voici deux :

Problème 1. — Un même groupe G peut-il posséder une infinité d'ensembles de générateurs $A_1, A_2, \ldots$, pour lesquels il existe une suite infinie de nombres naturels $n_1, n_2, \ldots$ telle que $2 \leqq n_1 < n_2 < \ldots$ et que A_i soit un ensemble de générateurs de G, libres modulo n_i mais pas modulo n_k, quel que soit le nombre naturel $k \neq i$ de la suite 1, 2, ... ?

Problème 2. — Existe-t-il un groupe de transformations des entiers, libre modulo n, à un nombre $\geqq 3$ de générateurs libres modulo n, pour tout nombre naturel $n \geqq 2$?

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) r^- n'est pas l'élément du groupe G, inverse de r.

(Fahys 129, 2000 Neuchâtel, Suisse.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Séparation des fonctions réelles définies sur un simplexe de Choquet.* Note (*) de M. **David Albert Edwards**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Pour chaque simplexe de Choquet X et chaque paire de fonctions $-f$, g : $X \to \mathbf{R} \cup \{\infty\}$, semi-continues inférieurement et concaves avec $f \leq g$, on peut trouver une application $h : X \to \mathbf{R}$, affine et continue, telle que $f \leq h \leq g$.

Soient E un espace vectoriel topologique sur **R** localement convexe séparé, $X \neq \emptyset$ un convexe compact de E. On désignera par A l'espace de toutes fonctions réelles affines continues sur X et par S le cône d'applications semi-continues inférieurement et concaves de X dans $\mathbf{R} \cup \{\infty\}$.

Théorème. — *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) X *est un simplexe de Choquet;*

(ii) *lorsque* $f \in -S$ *et* $g \in S$, *avec* $f \leq g$, *il existe une fonction* $h \in A$ *satisfaisant à* $f \leq h \leq g$;

(iii) *si* u_1, u_2, v_1, v_2 *sont éléments de* A *et si*

$$\max(u_1, u_2) \leq \min(v_1, v_2),$$

alors il existe une fonction $w \in A$ *telle que*

$$\max(u_1, u_2) \leq w \leq \min(v_1, v_2);$$

(iv) (*propriété de Riesz*) *lorsque* w, p, $q \in A$ *et* w, p, $q \geq 0$, *avec* $w \leq p + q$, *on peut trouver des éléments* u, v *de* A *tels que*

$$0 \leq u \leq p, \qquad 0 \leq v \leq q \qquad et \qquad u + v = w.$$

Quelques parties de cet énoncé sont essentiellement bien connues. Le résultat principal de cette Note est l'implication (i) $\Rightarrow$ (ii). Après que j'eusse obtenu cette implication, M. H. Bauer m'informa que la même assertion, mais seulement pour des fonctions *continues*, a été affirmée sans démonstration dans une Note non encore publiée de N. Boboc et A. Cornea ([1]). On déduit comme corollaire du résultat présent le théorème bien connu : *Soient* T *un espace compact séparé et* f, g : $T \to \mathbf{R}$ *deux fonctions telles que :* (a) — f, g *soient semi-continues inférieurement;* (b) $f \leq g$. *Alors il existe une fonction continue* $h : T \to R$ *telle que* $f \leq h \leq g$.

La démonstration que (i) $\Rightarrow$ (ii) repose sur les propositions suivantes :

Proposition 1. — *Soient* u, v, *deux fonctions réelles sur* X *telles que :* (a) — u, v *soient semi-continues inférieurement et convexes;* (b) $u < v$. *Alors il existe une fonction* $w \in A$ *telle que* $u < w < v$.

On aboutit à cet énoncé par l'emploi du théorème de Hahn-Banach et d'un raisonnement de compacité.

Maintenant pour chaque $f : X \to \mathbf{R}$ et pour tout $x \in X$, soit

$$\hat{f}(x) = \inf\{l(x) : l \in A, f \leqq l\}.$$

PROPOSITION 2. — *Soient* X *un simplexe de Choquet,* $-f$, $g \in S$ *fonctions réelles, et soient* $u = \hat{f}$, $v = -(\widehat{-g})$. *Alors* u, v *sont des fonctions affines réelles qui vérifient la condition* (a) *de la proposition* 1. *Si, en outre,* $f \leqq g$ *(resp.* $f < g$*), alors* $u \leqq v$ *(resp.* $u < v$*).*

Le fait que $-u$, v sont affines et semi-continues inférieurement a été déduit de résultats standards par Bauer ([2]). On déduit les inégalités du principe du minimum de Bauer ([2]).

Maintenant on peut démontrer que (i) $\Rightarrow$ (ii). Soient

$$\alpha = \inf\{g(x) : x \in X\}, \quad \beta = \sup\{f(x) : x \in X\}.$$

Il suffit de faire la démonstration pour les fonctions $\max(\alpha, f)$ et $\min(\beta, g)$; en conséquence on peut supposer que f, g soient réelles. Ensuite supposons, suivant la proposition 2, que f, g soient affines. Par une modification d'un raisonnement de Dieudonné ([3]), on définit par récurrence trois suites $\{f_m\}$, $\{g_m\}$, $\{h_m\}$ de fonctions telles que :

(a) $-f_m$, g_m sont réelles, affines et semi-continues inférieurement;

(b) $h_m \in A$;

(c) pour chaque $m \geqq 0$,

$$f - (1/2^m) \leqq f_m < h_m < g_m \leqq g + (1/2^m). \tag{1}$$

Pour construire de telles suites, soient $f_0 = f - 1$, $g_0 = g + 1$, et choisissons $h_0 \in A$ telle que $f_0 < h_0 < g_0$. Au $n^{\text{ième}}$ pas on définit

$$u_n = \max\left(f - \frac{1}{2^{n+1}}, h_n - \frac{1}{2^{n+1}}\right),$$

$$v_n = \min\left(g + \frac{1}{2^{n+1}}, h_n + \frac{1}{2^{n+1}}\right),$$

$$f_{n+1} = \hat{u}_n, \qquad g_{n+1} = -(\widehat{-v_n}).$$

Alors f_{n+1}, g_{n+1} sont affines et satisfont aux conditions (a), (b) de la proposition 1. En prenant $h_{n+1} \in A$ telle que $f_{n+1} < h_{n+1} < g_{n+1}$, on a les inégalités (1) pour $m = n + 1$, et aussi

$$\| h_{n+1} - h_n \| \leqq \frac{1}{2^{n+1}},$$

d'où $h \equiv \lim h_n$ existe dans A et satisfait $f \leqq h \leqq g$.

Les implications (ii) $\Rightarrow$ (iii) $\Leftrightarrow$ (iv) sont triviales. Pour démontrer que (iv) $\Rightarrow$ (i) on peut supposer que X soit la base d'un cône C tel que $E = C - C$. Cet hypothèse nous permet ([4]) d'identifier l'espace E avec le dual de l'espace de Banach A d'une façon qui mette les cônes $\{f \in A : f \geqq 0\}$ et C en dualité. Un théorème de Riesz démontre maintenant

que E, ordonné par C, est réticulé, et X est donc un simplexe, lorsque (iv) est vrai.

L'identification de E avec le dual de A permet d'ailleurs aussi une démonstration *directe* de l'implication (i) $\Rightarrow$ (iii), suivant un raisonnement de Krein ([5]) et de Lindenstrauss ([6]).

(*) Séance du 4 octobre 1965.

([1]) N. Boboc et A. Cornea, *Cônes des fonctions continues sur un espace compact*, à paraître.

([2]) H. Bauer, *Konvexität in topologischen Vektorräumen* (*Séminaire mathématique de l'Université de Hambourg*, 1963-1964).

([3]) J. Dieudonné, *J. Math. pures et appl.*, 23, 1944, p. 65-76.

([4]) D. A. Edwards, *Proc. Lond. Math. Soc.*, 14, 1964, p. 399-414.

([5]) M. Krein, *C. R.* (Doklady) *Acad. Sc. U. R. S. S.*, 27, n° 1, 1940, p. 18-22.

([6]) J. Lindenstrauss, *Mem. Amer. Math. Soc.*, 48, 1964, p. 1-112.

(*Mathematical Institute,*
10, *Parks Road, Oxford, Angleterre.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Surconnexions et connexions affines spéciales.*

Note (*) de Mlle **Paulette Libermann**, transmise par M. Louis Antoine.

Cette Note fait suite à trois Notes antérieures (désignées par I, II et III) dont elle utilise les notations. Il y a correspondance biunivoque entre surconnexions et connexions affines spéciales ([2a]); voisinages tubulaires et soudures dans des espaces de vitesses.

La notion de surconnexion définie dans I pour le fibré $T^\star(V_n)$ s'étend à tout fibré vectoriel $E \to V_n$; une E-*surconnexion* semi-holonome (resp. holonome) d'ordre q est un relèvement : $E \to \overline{\mathcal{D}}^q E$ (resp. $E \to \mathcal{D}^q E$) (les $T^\star$-surconnexions seront désormais appelées surconnexions affines). Les résultats de I (proposition 1, lemme 1, théorème 1 et 2) s'étendent aux E-surconnexions. Soit $T^q E$ l'ensemble des q-vitesses holonomes sur E et soit $\overline{\Delta}_q E = (\overline{\mathcal{D}}^q E^\star)^\star$. On étend à E les résultats de II : il existe une *application canonique du fibré* $T^q E \to V_n$ dans le fibré $\overline{\Delta}_q E \to V_n$; par suite toute $E^\star$-surconnexion d'ordre q(ou projection $\overline{\Delta}_q E \to E$) induit une projection $T^q E \to E$; on en déduit la notion de *déplacement par parallélisme* (le long d'un chemin) d'une vitesse appartenant à $T^{q-1}E$.

En utilisant la décomposition $\overline{\mathcal{D}}^q E = \bigoplus_{s=0}^{q} E \otimes (\overset{s}{\otimes} T^\star)$, associée à une suite de connexions d'ordres 1, ..., q, on démontre :

Proposition. — *Le noyau de la projection* $\overline{\mathcal{D}}^q E \to \overline{\mathcal{D}}^{k-1} E$ (*ou* $1 \leq k \leq q$) *est isomorphe à* $\overline{\mathcal{D}}^{q-k} E \otimes (\overset{k}{\otimes} T^\star)$ *et par suite une surconnexion est une scission de la suite exacte*

$$0 \to \overline{\mathcal{D}}^{q-1} E \otimes T^\star \to \overline{\mathcal{D}}^q E \to E \to 0.$$

Pour les prolongements holonomes le noyau de la projection $\mathcal{D}^q E \to E$ n'est pas isomorphe à $\mathcal{D}^{q-1} E \otimes T^\star$.

Si $E \to V_n$ est un fibré vectoriel de groupe structural G, alors [*cf* ([2b]) et ([3])] $\overline{\mathcal{D}}^q E$ est un fibré vectoriel de groupe structural $\overline{\mathcal{G}}^{q+1}$ isomorphe à $\overline{L}_n^q \times \overline{T}_n^q(G)$ où $\overline{L}_n^q$ est le groupe des q-jets semi-holonomes inversibles de R^n dans R^n, de source et but O, $\overline{T}_n^q(G)$ l'espace des q-jets semi-holonomes de R^n dans G, de source O. On posera $\mathcal{G}^1 = G$ et $\mathcal{D}^0 E = E$.

Soit $\overline{\mathcal{H}}^{q+1}$ le fibré principal associé à $\overline{\mathcal{D}}^q E$, de groupe structural $\overline{\mathcal{G}}^{q+1}$. Mêmes définitions pour le prolongement holonome $\mathcal{D}^q E$.

Théorème 1. — *Toute connexion* $\overline{\mathcal{C}}_q$, *du premier ordre, dans le fibré* $\overline{\mathcal{H}}^q \to V_n$(*c'est-à-dire toute connexion au sens usuel*) *définit une E-surconnexion* S_q *d'ordre* q *c'est-à-dire un relèvement* : $E \to \overline{\mathcal{D}}^q E$.

Théorème évident pour $q = 1$. On raisonne par récurrence; la projection $\overline{\mathcal{H}}^q \to \overline{\mathcal{H}}^k$ transforme $\overline{\mathcal{C}}_q$ en une connexion $\overline{\mathcal{C}}_k$ sur $\overline{\mathcal{H}}^k (k = 1, \ldots, q-1)$.

Supposons que $\overline{\mathcal{C}}_{k-1}$ définisse une décomposition

$$\overline{\mathcal{D}}^{k-1}\mathrm{E} = \overline{\mathcal{D}}^{k-2}\mathrm{E} \otimes \mathrm{T}^{\star} \oplus \mathrm{E};$$

alors $\overline{\mathcal{C}}_k$ qui relève $\overline{\mathcal{D}}^{k-1}\mathrm{E}$ dans $\mathcal{D}^1(\overline{\mathcal{D}}^{k-1}\mathrm{E})$ (car c'est une connexion du premier ordre sur $\overline{\mathcal{D}}^{k-1}\mathrm{E}$) relève en particulier E dans le noyau de la projection : $\mathcal{D}^1(\overline{\mathcal{D}}^{k-1}\mathrm{E}) \to \overline{\mathcal{D}}^{k-2}\mathrm{E} \otimes \mathrm{T}^{\star}$, c'est-à-dire d'après I, $\overline{\mathcal{C}}_k$ relève E dans $\overline{\mathcal{D}}^k\mathrm{E}$.

Dans le cas où E est un espace de tenseurs sur V_n, on peut réduire $\overline{\mathcal{H}}^q$ à $\overline{\mathrm{H}}^q(\mathrm{V}_n)$ (espace des repères semi-holonomes d'ordre q), de groupe structural $\overline{\mathrm{L}}^q_n$. Une connexion dans $\overline{\mathrm{H}}_q \to \mathrm{V}_n$ est une *connexion affine spéciale* semi-holonome d'ordre q, au sens de C. Ehresmann ([2a]). Une telle connexion est ([3]) un relèvement de $\mathrm{T}(\mathrm{V}_n)$ dans $\mathrm{T}(\overline{\mathrm{H}}^q)/\overline{\mathrm{L}}^q_n$, espace des vecteurs tangents à $\overline{\mathrm{H}}^q$ mod. les translations de $\overline{\mathrm{L}}^q_n$. Or [*cf.* ([3])] $\mathrm{T}(\overline{\mathrm{H}}^q)/\overline{\mathrm{L}}^q_n$ est canoniquement isomorphe à $\overline{\mathcal{D}}^q\mathrm{T}$; mêmes propriétés pour les connexions holonomes d'où :

PROPOSITION 2. — *Une T-surconnexion semi-holonome (resp. holonome) s'identifie à une connexion affine spéciale semi-holonome (resp. holonome) d'ordre q.*

D'après ([2d]), une connexion affine spéciale $\overline{\mathrm{C}}_q$ est une section d'un fibré $\overline{\mathrm{Q}}^q \to \mathrm{V}_n$ dont les fibres sont isomorphes à $\mathrm{T}_{n,e}(\overline{\mathrm{L}}^q_n)$ (espace des 1-jets de R^n dans $\overline{\mathrm{L}}^q_n$, de source O, de but l'identité de $\overline{\mathrm{L}}^q_n$), c'est-à-dire à $\overline{\mathrm{L}}^{q+1}_n/\mathrm{L}_n$; $\overline{\mathrm{C}}_q$ est donc une section du fibré $\overline{\mathrm{H}}^{q+1}/\mathrm{L}_n$ c'est-à-dire une réduction de $\overline{\mathrm{L}}^{q+1}_n$ à L_n. A l'aide de coordonnées locales, cette section est définie par une suite de fonctions $\Gamma^i_{kj}, \ldots, \Gamma^i_{k_1\ldots k_q j}$ qui sont les « symboles de Christoffel » de la surconnexion affine associée à $\overline{\mathrm{C}}_q$ par le théorème 1 (appliqué à $\overline{\mathrm{H}}_q$); inversement toute surconnexion affine définit une section de $\overline{\mathrm{H}}^{q+1}/\mathrm{L}_n$ (au moyen des symboles de Christoffel définis dans tout but de carte locale). La surconnexion est holonome si les Γ sont symétriques par rapport aux k_s (ce qui correspond à une section d'un fibré, de fibres isomorphes à $\mathrm{T}_{n,e}(\mathrm{L}^q_n)$, d'où :

THÉORÈME 2. — *Il y a correspondance biunivoque entre connexions affines spéciales semi-holonomes (resp. holonomes) d'ordre q et surconnexions affines semi-holonomes (resp. holonomes) d'ordre q.*

Une autre démonstration sera publiée ultérieurement; on montre qu'il y a correspondance biunivoque entre T-surconnexions et T*-surconnexions, chacune étant définie (théorème 1 de I) par sa projection d'ordre 1 et une suite de champs de tenseurs ρ^1_{s+1}, de type $(1, s+1)$ $(s = 2, \ldots, q)$: le champ ρ^1_{s+1}, considéré comme section de $\mathrm{Hom}(\mathrm{T}, \mathrm{T}) \otimes (\overset{s}{\otimes} \mathrm{T}^{\star})$ opère sur l'espace $\mathcal{T}$ de tous les champs de tenseurs de V_n et y définit une *dérivation; le transformé de* $\tau \in \mathcal{T}$ par ρ^1_{s+1} sera désigné par $\rho^1_{s+1}[\tau]$.

Une surconnexion affine est symétrique si les symboles de Christoffel sont symétriques par rapport à tous les indices inférieurs, d'où une réduc-

tion de L_n^{q+1} à L_n; en désignant par symétrique une connexion affine spéciale provenant d'une surconnexion symétrique, on a (en utilisant l'étude précédente) :

THÉORÈME 3. — *Il y a correspondance biunivoque entre connexions affines spéciales semi-holonomes (resp. symétriques) et réductions à* L_n *du groupe structural* $\overline{L}_n^{q+1}$ (resp. L_n^{q+1}) de $\overline{H}^{q+1}$ (resp. H^{q+1}).

Théorème déjà démontré pour $q = 1$ dans ([3]); dans le cas symétrique *voir* ([4]) et ([5]).

Nous distinguerons les notions de surconnexion affine et connexion affine spéciale car elles définissent des transports par parallélisme distincts d'une vitesse v^q *le long d'un chemin* [*voir* II pour les premières; pour les secondes on a une connexion usuelle dans $\overline{H}^q$, fibré principal associé à $T^q(V_n)$].

Remarque. — Comme $R^n = \overline{H}^q(R^n)/\overline{L}_n^q$ ([7]), à toute connexion $\overline{C}_q$ dans $\overline{H}^q(V_n) \to V_n$ (définie par la forme de connexion ω^q) est associée une *connexion de Cartan* ([2c]), définie par la forme $\omega^q + \theta^q$, où θ^q est l'image réciproque par la projection $\overline{H}^q(V_n) \to H(V_n)$ de la forme fondamentale θ : $H(V_n) \to R^n$ [*cf.* ([6])]; la connexion C_1 sur $H(V_n)$, induite par $\overline{C}_q$, associe à tout $A \in R^n$ un champ de vecteurs sur $H(V_n)$, horizontal relativement à C_1; ce champ de vecteurs se relève en un champ de vecteurs $\hat{A}$ sur $\overline{H}^q(V^n)$, horizontal relativement à $\overline{C}_q$; donc les trajectoires du champ $\hat{A}$ se projettent sur V_n suivant les géodésiques de C_1.

La surconnexion $\overline{S}_q$, associée à $\overline{C}_q$, induit un autre type de soudure. Un espace fibré E(B, F, G, H) (où F n'est pas nécessairement un espace homogène) sera dit *soudé* à B *au sens large* si $\dim B = \dim F$ et si pour tout $x \in B$, il existe un difféomorphisme $\varphi_x : \mathcal{V}_x \to \mathcal{U}_x$ où $\mathcal{V}_x$ est un voisinage ouvert de x dans B et $\mathcal{U}_x \subset F_x$ (fibré de E au-dessus de x) de façon que la section s : $B \to E$ définie par $s(x) = \varphi(x)$ soit différentiable. Or, d'après ([3]) et I, $\overline{S}_q$ détermine pour tout $x \in V_n$ une application Exp_x : $\mathcal{U}'_x \subset T_x^q(V_n) \to V_n$, définie par $\mathrm{Exp}_x(v_x^q) = \gamma_{v_x^q}(t_q)$, où $\gamma_{v_x^q}(t)$ est la géodésique telle que $j_0^q \gamma_{v_x^q} = v_x^q$ et $t_q = \sqrt[q]{q!}$. Soit $\lambda_{v_x^q}$ le chemin dans $T^{q-1}(V_n)$ défini par $\lambda_{v_x^q}(t) = j_t^{q-1} \gamma_{v_x^q}(t)$. On définit alors l'application $\exp_x$: $\mathcal{U}'_x \to T^{q-1}(V_n)$ par $\exp_x(v_x^q) = \lambda_{v_x^q}(t_q)$. Un calcul utilisant les formules (24) de ([3]) montre que le Jacobien de $\exp_x$ a pour valeur 1 en O_x (q-vitesse nulle d'origine x); donc il existe $\mathcal{U}_x \subset \mathcal{U}'_x$ tel que $\exp_x | \mathcal{U}_x$ soit un difféomorphisme, de but $\mathcal{V}_x \subset T^{q-1}(V_n)$. Soit $\mathcal{V} = \bigcup_{x \in V_n} \mathcal{V}_x$ et soit $\mathcal{E}^q(V_n) \to T^{q-1}(V_n)$ le fibré, image réciproque de $T^q(V_n) \to V_n$ par la projection π^{q-1} : $T^{q-1}(V_n) \to V_n$, c'est-à-dire $\mathcal{E}^q(V_n)$ est l'ensemble de tous les couples (v_x^q, v_x^{q-1}) quand x parcourt V_n. Il résulte de l'étude précédente :

THÉORÈME 4. — *Une surconnexion d'ordre* q *sur* V_n *définit dans un voisinage* $\mathcal{V}$ *de la section nulle de* $T^{q-1}(V_n)$ *une soudure (au sens large) du fibré* $\mathcal{E}^q(V_n) | \mathcal{V}$ *à la base* $\mathcal{V}$.

La section s est définie par $\varphi^q_x = \exp_x^{-1} \varphi^{q-1}_x$ et la géodésique $\gamma_{\varphi^q_x}$ est fermée (c'est-à-dire $\exp_x \varphi^q_x = x$), ce qui étend certains résultats de I.

Si W est une sous-variété fermée de V_n, il existe $\overline{S}^q$ pour laquelle W est totalement géodésique (*cf.* II); alors $\exp_x$ applique $T^q_x(W) \cap \mathcal{U}_x$ sur $T^{q-1}(W) \cap \mathcal{V}_x$. Au moyen de la soudure, on peut définir un *voisinage tubulaire* de $\mathcal{W} = T^{q-1}(W) \cap \mathcal{V}$ dans $\mathcal{V}$. C'est un sous-fibré vectoriel de $\mathcal{E}^q(V_n) \mid \mathcal{W}$, isomorphe au fibré normal $N(\mathcal{W})$.

Ces résultats ont leurs applications en Mécanique ($q = 2$).

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6327; 259, 1964, p. 2948; 260, 1965; p. 776.

(2) C. Ehresmann : *a. Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1424; *b. Ibid.*, 240, 1955, p. 1755; *c. Colloque de Topologie algébrique*, Bruxelles, 1950, p. 29-55; *d. Atti del 5° Cong. del Unione math. Italiana*, 1955.

(3) *Colloque international du C. N. R. S.*, Grenoble, 1963, p. 145-172.

(4) S. Kobayashi, *Proceedings of Symposia in Mathematics* (*Amer. Math. Soc.*, 3, 1961, p. 186-193).

(5) Ngo van Que, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2061.

(6) B. Cenkl, *Casopis Pest. Matem. Ceskosloweska Akademia Ved*, Prague, 1965.

(7) On définit dans $\overline{H}^q(R^n)$ c'est-à-dire dans le fibré trivial $\overline{L}^q_n \times R^n$ la loi de groupe suivante : $(s'_q, s_q)(x', x) = (s'_q s_q)(x' + s'x)$, où $s_q, s'_q \in \overline{L}^q_n$ et s' est l'image de s'_q par la projection $\overline{L}^q_n \to L_n$; alors R^n est un sous-groupe invariant.

(*Département de Mathématiques, Faculté des Sciences, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine*).

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude d'une classe de modèles continus non linéaires en analyse de structure latente.* Note (*) de MM. **Yves Schektman** et **Henri Caussinus**, présentée par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons donné, dans le cas de caractéristiques de degré n, un développement en produit matriciel pour des matrices généralisant la notion de « matrices ascendantes ». Nous utilisons ces résultats pour estimer les moments de la variable latente dans des cas où les caractéristiques sont de degrés différents. Ceci permet l'étude d'une classe de modèles continus non linéaires; cette méthode est explicitée pour certains cas simples et se généralise facilement.

Les notations et les définitions sont les mêmes que dans ([1]).

A. Formules permettant l'estimation des moments de X pour des caractéristiques de degrés différents. — Soit n_i le degré de la $i^{\text{ième}}$ caractéristique, on utilise l'identité matricielle $A = BMC$ démontrée dans ([1]), avec $n = \sup_i n_i$ et $a_i^j = 0$ pour tout j strictement supérieur à n_i, afin d'obtenir :

$$A = B^* M^* C^*,$$

B^* (resp. C^*) est obtenue en supprimant dans B (resp. C) les colonnes (resp. les lignes) composées uniquement de zéros.

$$M^* = \begin{bmatrix} 1 & M_1 & \dots & M_{N_2} \\ M_1 & \dots & \dots & M_{N_2+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots\dots \\ M_{N_1} & \dots & \dots & M_{N_1+N_2} \end{bmatrix}, \quad \text{avec} \quad \begin{cases} N_1 = \sum_{i=1}^{p} n_{2i-1}, \\ N_2 = \sum_{i=1}^{p} n_{2i}, \end{cases}$$

Si $2^h \geqq N_1 + 1$, nous aurons une identité semblable avec les matrices A_g [*cf.* ([1])]

$$A_g = B_g^* M^* C_g^*. \tag{1}$$

Nous supposons les conditions suivantes (non nécessairement disjointes) satisfaites :

C_1. Il existe un sous-ensemble E_l de l'ensemble des caractéristiques tel que :

$$\sum_{i \in E_l} n_i = l, \quad \forall\, l = (1, 2, \dots, n);$$

C_2. Il est possible de construire A_g tel que $N_1 = N_2$ ou $N_1 = N_2 + 1$, quel que soit p;

C_3. Il est possible de stratifier une matrice du type A_g avec une question dont la caractéristique est de degré 1.

Avec ces hypothèses, le calcul des expressions des moments de X en fonction des moments d'ordres inférieurs est semblable à celui effectué dans [1] pour $n = 1$.

Nous déduisons de l'expression de A_t dans [1] la relation

$$A_{gt} = B_g^{\star} D^{\star} M_t^{\star} C_g^{\star}, \tag{2}$$

avec

$$D^{\star} = \underset{(N_1+1,\ N_1+2)}{\begin{bmatrix} a_t^0 & a_t^1 & 0 \\ & \ddots & \ddots \\ 0 & a_t^0 & a_t^1 \end{bmatrix}}, \qquad M_t^{\star} = \begin{bmatrix} 1 & M_1 & \ldots & M_{N_1} \\ M_1 & \ldots & \ldots & M_{N_1+1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ M_{N_1+1} & \ldots & \ldots & M_{2N_1+1} \end{bmatrix}.$$

De l'égalité des déterminants des deux membres de (1) et (2) nous obtenons les expressions

$$M_{2N_1} = \frac{1}{S_{2N_1}} \left[\frac{|A_g|}{|B_g^{\star}| \cdot |C_g^{\star}|} - \sum_{t=N_1}^{2N_1-1} M_t S_t \right]; \tag{3}$$

$$M_{2N_1+1} = \frac{1}{|B_{gt}^{1\star} M_t^{1\star} + B_{gt}^{2\star} M_t^{2\star} \mid B_{gt}^{2\star}|} \left[\frac{|A_{gt}|}{|C_g^{\star}|} - |B_{gt}^{1\star} M_t^{1\star} + B_{gt}^{2\star} M_t^{2\star} \mid B_{gt}^{1\star} M_t^{3\star}| \right], \tag{4}$$

avec

$$B_{gt}^{\star} = B_g^{\star} D^{\star} = [\underbrace{B_{gt}^{1\star}}_{N_1+1} \mid \underbrace{B_{gt}^{2\star}}_{1}]; \qquad M_t^{\star} = \begin{bmatrix} M_t^{1\star} & M_t^{3\star} \\ M_t^{2\star} & M_{2N_1+1} \end{bmatrix} \begin{matrix} \} N_1+1 \\ \} 1 \end{matrix}$$

(colonnes : N_1 | 1)

S_t étant le cofacteur de l'élément M_t de la dernière ligne de $M^{\star}$.
Si C_3 n'est pas satisfaite, de légères modifications permettent d'appliquer encore (4).

B. Estimation des paramètres. — On utilise constamment la formule déduite de la relation (2) de [1]

$$P_{i_1 i_2 \ldots i_k} = \sum_{q=0}^{N_3} a^q_{i_1 i_2 \ldots i_l} P^{(q)}_{i_{l+1} \ldots i_k}, \qquad \text{avec} \quad N_3 = \sum_{j=1}^{l} n_{i_j}.$$

Nous explicitons la méthode pour des modèles particuliers, mais elle est susceptible de généralisation immédiate.

Modèle I. — Le degré maximum des caractéristiques est 2, au moins une est de degré 2 et quatre de degré 1.

Notons $f_1(x)$, $f_2(x)$, $f_3(x)$, $f_4(x)$ des caractéristiques de degré 1 et $f_5(x)$ une caractéristique de degré 2.

Considérons le système :

$$P_i = a_i^0 + a_i^1 M_1, \qquad P_{il} - P_i P_l = a_i^1 a_l^1 (M_2 - M_1^2); \tag{5}$$

$$P_5 = a_5^0 + M_1 a_5^1 + M_2 a_5^2; \tag{6}$$

$$P_{i5} = P_i a_5^0 + P_i^{(1)} a_5^1 + P_i^{(2)} a_5^2 \qquad (i, j, k, l = 1, 2, 3, 4;\ i \neq l;\ j \neq k); \tag{7}$$

$$P_{jk5} = P_{jk} a_5^0 + P_{jk}^{(1)} a_5^1 + P_{jk}^{(2)} a_5^2. \tag{8}$$

Les estimations des a_i^0, a_i^1 et des $M_i (i = 1, 2, 3, 4)$ sont obtenues à partir des équations (5) comme dans le modèle linéaire [2]; nous en déduisons les estimations des $P_i^{(q)}$ et $P_{jk}^{(q)} (q = 0, 1, 2)$.

Le système des équations (6), (7), (8) s'écrit : $P = Q a_5$.

En posant

$$P = \begin{bmatrix} P_5 \\ P_{15} \\ \cdots \\ P_{45} \\ P_{125} \\ \cdots \\ P_{345} \end{bmatrix}; \qquad Q = \begin{bmatrix} 1 & M_1 & M_2 \\ P_1 & P_1^{(1)} & P_1^{(2)} \\ \cdot\cdot & \cdots & \cdots \\ P_4 & P_4^{(1)} & P_4^{(2)} \\ P_{12} & P_{12}^{(1)} & P_{12}^{(2)} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ P_{34} & P_{34}^{(1)} & P_{34}^{(2)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ a_1^0 & a_1^1 & 0 \\ \cdot\cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ a_4^0 & a_4^1 & 0 \\ a_{12}^0 & a_{12}^1 & a_{12}^2 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{34}^0 & a_{34}^1 & a_{34}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & M_1 & M_2 \\ M_1 & M_2 & M_3 \\ M_2 & M_3 & M_4 \end{bmatrix};$$

$$a_5 = \begin{bmatrix} a_5^0 \\ a_5^1 \\ a_5^2 \end{bmatrix}.$$

En remplaçant les éléments de P et Q par leur estimation ce système n'est plus en général résoluble mais nous pouvons estimer a_5 par la méthode des moindres carrés :

$$a_5 = (Q'Q)^{-1} Q'P$$

(formule où rentre en jeu des estimateurs et non des paramètres bien que les notations n'aient pas été changées pour alléger l'écriture). Notons que Q'Q est régulière puisque Q est de rang 3; en effet,

$$\begin{vmatrix} 1 & M_1 & M_2 \\ P_i & P_i^{(1)} & P_i^{(2)} \\ P_{jk} & P_{jk}^{(1)} & P_{jk}^{(2)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ a_i^0 & a_i^1 & 0 \\ a_{jk}^0 & a_{jk}^1 & a_{jk}^2 \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} 1 & M_1 & M_2 \\ M_1 & M_2 & M_3 \\ M_2 & M_3 & M_4 \end{vmatrix} = a_i^1 a_j^1 a_k^1 |M|;$$

or a_i^1, a_j^1, $a_k^1 > 0$ d'après les conventions du modèle linéaire [2].

$|M| > 0$, car la fonction de répartition de X (continue) a une infinité de points de croissance [[3], p. 362].

L'estimation convergente de Q'Q sera donc en général régulière. A ce stade l'utilisation des résultats du paragraphe A permet d'estimer M_5 et M_6.

Modèle II. — Le degré maximum des caractéristiques est 3, au moins une est de degré 3, et six de degré 1.

Notons $f_1(x)$, $f_2(x)$, ..., $f_6(x)$ des caractéristiques de degré 1 et $f_7(x)$ une caractéristique de degré 3.

Une méthode d'estimation semblable à la précédente sera utilisée à partir du système d'équations :

$$\begin{gathered} P_7 = a_7^0 + M_1 a_7^1 + M_2 a_7^2 + M_3 a_7^3; \\ P_{i7} = P_i a_7^0 + P_i^{(1)} a_7^1 + P_i^{(2)} a_7^2 + P_i^{(3)} a_7^3; \\ P_{ij7} = P_{ij} a_7^0 + P_{ij}^{(1)} a_7^1 + P_{ij}^{(2)} a_7^2 + P_{ij}^{(3)} a_7^3 \\ P_{ijk7} = P_{ijk} a_7^0 + P_{ijk}^{(1)} a_7^1 + P_{ijk}^{(2)} a_7^2 + P_{ijk}^{(3)} a_7^3; \\ (i, j, k = 1, 2, \ldots, 6;\ i \neq j;\ j \neq k;\ k \neq i). \end{gathered}$$

Modèle III. — Le degré maximum des caractéristiques est 3, au moins une est de degré 3, une de degré 2, et quatre de degré 1.

Notons $f_1(x), \ldots, f_4(x)$ des caractéristiques de degré 1, $f_5(x)$ et $f_6(x)$ des caractéristiques de degré 2 et 3 respectivement. On utilise les résultats du modèle I et l'on estime a_6^h à partir de

$$\begin{aligned}
P_6 &= a_6^0 + M_1 a_6^1 + M_2 a_6^2 + M_3 a_6^3;\\
P_{i6} &= P_i a_6^0 + P_i^{(1)} a_6^1 + P_i^{(2)} a_6^2 + P_i^{(3)} a_6^3;\\
P_{56} &= P_5 a_6^0 + P_5^{(1)} a_6^1 + P_5^{(2)} a_6^2 + P_5^{(3)} a_6^3 \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4);\\
P_{j56} &= P_{j5} a_6^0 + P_{j5}^{(1)} a_6^1 + P_{j5}^{(2)} a_6^2 + P_{j5}^{(3)} a_6^3.
\end{aligned}$$

Remarque. — Le passage par une décomposition préalable en classes enrichit encore l'ensemble des modèles continus que nos méthodes permettent d'étudier, en utilisant pour ces modèles les résultats obtenus pour les modèles discrets.

Cette décomposition permet d'aborder aussi d'autres problèmes sous un angle nouveau, par exemple l'ajustement de la densité de probabilité de X à une distribution composée de lois β du premier genre, généralisant ainsi une idée de Lazarsfeld [(2), p. 533].

Ces problèmes seront étudiés ultérieurement.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) Y. SCHEKTMAN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6513.

(2) LAZARSFELD, *Latent structure analysis*, in *Psychology, a study of a Science*, III, 1959, édité par Koch.

(3) USPENSKY, *Introduction to mathematical probability.*

(*Laboratoire de Statistique, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PROGRAMMES LINÉAIRES. — *Deuxième variante de la méthode de décomposition quasi-primale-duale pour des programmes linéaires*. Note (*) de M. **Egon Balas**, présentée par M. Jean Leray.

Dans cette Note on présente une deuxième variante de la méthode proposée dans (¹), utilisant un autre type de programme de liaison.

1. Notations. — Considérons les problèmes P et $P^k(u)$ introduits dans (¹). Soit $\overline{x}^k$ une solution optimale (de base) de $P^k(u)$. Les symboles J^k, I, K, $\overline{A}^k$, M^k, B^k_M, $Y^k = (y^k_{ij})$ et $g^j_k(u)$ auront la même signification que dans (¹). Soit en outre $\{1, \ldots, p_k\} = H^k$,

(1) $$N^k = \{ j \in J^k - M^k \mid g^k_j(u) = 0 \}, \qquad Q^k = J^k - M^k \cup N^k,$$

(2) $$J = \{ (j, k) \mid j \in J^k, k \in K \}, \qquad Q = \{ (j, k) \mid j \in Q^k, k \in K \}.$$

On notera

(3) $$f^k_j = B^k_M y^k_j - b^k_j, \qquad (j, k) \in J,$$

et

(4) $$\overline{d}^{n+1} = d^{n+1} - \sum_{k \in K} B^k \overline{x}^k.$$

Ensuite, on écrira $\overline{x}^{k(M)}$ pour le vecteur p_k-dimensionnel défini par

(5) $$\overline{x}^{k(M)}_h = \overline{x}^k_{j_h}, \qquad (j_h \in M^k, h \in H^k),$$

où h indique le rang de $a^k_{j_h}$ dans $\overline{A}^k$.

2. Programmes de liaison. — On supposera de nouveau que chaque $P^k(u)$ a une solution optimale réalisable (finie). Soient $\overline{x}^1, \ldots, \overline{x}^n$ des solutions optimales (de base) de $P^1(u), \ldots, P^n(u)$.

Considérons maintenant le programme de liaison $L(u)$:

(6) $$-\sum_{k \in k} \sum_{j \in N^k} f^k_{ij} \xi^k_j + \eta^1_i - \eta^2_i = \overline{d}^{n+1}_i \qquad (i \in I),$$

(7) $$\sum_{j \in N^k} y^k_{hj} \xi^k_j \leq \overline{x}^{k(M)}_h \qquad (h \in H^k, k \in K),$$

(8) $$\xi^k_j, \eta^1_i, \eta^2_i \geq 0 \qquad (i \in I, j \in N^k, k \in K),$$

(9) $$Z(u) = -\sum_{i \in I} \eta^1_i - \sum_{i \in I} \eta^2_i = \text{Max}$$

et son dual $D(u)$:

(10) $$-\sum_{i \in I} v_i f^k_{ij} + \sum_{h \in H^k} w^k_h y^k_{hj} \geq 0 \qquad (j \in N^k, k \in K),$$

(11) $$-1 \leq v_i \leq 1 \qquad (i \in I),$$

(12) $$w^k_h \geq 0 \qquad (h \in H^k, k \in K),$$

(13) $$W(u) = \sum_{i \in I} v_i \overline{d}^{n+1}_i + \sum_{k \in K} \sum_{h \in H^k} w^k_h \overline{x}^{k(M)}_h = \min,$$

où N^k, $\bar{d}_i^{n+1}$ et $\bar{x}_h^{k\,(M)}$ sont définis par (1), (4) et (5), tandis que f_{ij}^k est la $i^{\text{ième}}$-composante du vecteur f_j^k défini par (3).

Il est évident que $L(u)$ et $D(u)$ ont toujours des solutions réalisables et que $Z(u) \leqq 0$. Posons

$$\xi^k = (\xi_i^k), \qquad \eta^1 = (\eta_i^1), \qquad \eta^2 = (\eta_i^2), \qquad v = (v_i), \qquad w^k = (w_i^k).$$

Chaque solution optimale $\bar{\varphi} = (\bar{\xi}^1, \ldots, \bar{\xi}^n, \bar{\eta}^1, \bar{\eta}^2)$ de $L(u)$ définit une solution (réalisable ou non) $(\bar{\bar{x}}^1, \ldots, \bar{\bar{x}}^n)$ de P, où

(14)
$$x_{h_i}^k = \begin{cases} 0 & (h_i \in Q^k,\ k \in K), \\ \bar{\xi}_{h_i}^k & (h_i \in N^k,\ k \in K), \\ \bar{x}_{h_i}^k - \sum_{j \in N^k} y_{ij}^k \bar{\xi}_{\alpha j}^k & (h_i \in M^k,\ k \in K), \end{cases}$$

l'indice i indiquant le rang de $a_{h_i}^k$ dans $\bar{A}^k$.

Soit $\sigma = (\bar{v}, \bar{w}^1, \ldots, \bar{w}^n)$ une solution optimale de base de $D(u)$ associée à $\bar{\varphi}$, soit

(15)
$$t_j^k = -\bar{v} f_j^k + \bar{w}^k y_j^k, \qquad (j, k) \in J,$$

(16)
$$S = \{ (j, k) \in Q \mid t_j^k < 0 \},$$

et

(17)
$$\theta = \frac{g_{j_0}^{k_0}(u)}{\bar{v} f_{j_0}^{k_0}} = \min_{(j,\,k) \in S} \left[\frac{g_j^k(u)}{\bar{v} f_j^k} \right].$$

3. Énoncé de la méthode. — On commence en posant $u_i = 0$ ($i \in I$). Admettons qu'on ait accompli un certain nombre d'itérations, et qu'on ait obtenu le vecteur-prix $u = \bar{u}$. Alors on procède au

Pas 1. — Former les ensembles N^k, $k \in K$, définis par (1), selon les nouvelles valeurs $g_j^k(\bar{u})$.

Pas 2. — Résoudre le programme de liaison dual $D(\bar{u})$ défini par (10), (11), (12) et (13).

Observation. — Si $N^k = \varnothing$ pour tout $k \in K$ (ce qui peut arriver au commencement), alors $D(u)$ se réduit à (11), (12) et (13).,

Soit $\sigma = (\bar{v}, \bar{w}^1, \ldots, \bar{w}^n)$ la solution optimale obtenue pour $D(\bar{u})$ et soit $\overline{W}(\bar{u})$ la valeur de $W(\bar{u})$ qui lui correspond. Soit ensuite $\bar{\varphi} = (\bar{\xi}^1, \ldots, \bar{\xi}^n, \bar{\eta}^1, \bar{\eta}^2)$ une solution optimale de $L(\bar{u})$ associée à $\bar{\sigma}$. (On n'aura besoin de $\bar{\varphi}$ qu'à la dernière itération).

Pas 3. — *a*. Si $\overline{W}(\bar{u}) = 0$, le vecteur $(\bar{\bar{x}}^1, \ldots, \bar{\bar{x}}^n)$ défini par (14) est une solution optimale réalisable de P.

b. Si $\overline{W}(\bar{u}) < 0$, calculer les valeurs t_j^k définies par (15) pour tout $(j, k) \in Q$. Si l'ensemble S défini par (16) est vide, P n'a pas de solution réalisable. Si $S \neq \varnothing$, passer au

Pas 4. — *a*. Si $\overline{w}^k \neq 0$ pour quelque $k \in K$ (soit K′ l'ensemble de ces k), alors pour tout $k \in K'$, éliminer de la base $\overline{A}^k$ associée à $\overline{x}^k$ tous les vecteurs $a^k_{h_i}$ (où i indique le rang de $a^k_{h_i}$ dans $\overline{A}^k$) tels que $\overline{w}^k_i > 0$, en les remplaçant par des vecteurs a^k_j tels que $j \in N^k$, $t^k_j = 0$. Commencer une nouvelle itération (revenir au *pas* 1).

b. Si $\overline{w}^k = 0$ pour tout $k \in K$, calculer le nouveau vecteur-prix $\tilde{u} = \overline{u} + \theta \overline{v}$, θ étant défini par (17), et calculer $g^k_j(\tilde{u}) = g^k_j(\overline{u}) - \theta \overline{v} f^k_j$ pour $(j, k) \in J$. Commencer une nouvelle itération (revenir au pas 1).

4. Convergence de l'algorithme. — On démontre le théorème de convergence donné dans (1) pour cette variante de l'algorithme aussi. (La démonstration paraîtra ailleurs.)

5. Efficacité de la méthode ; comparaison des deux variantes. — Le problème de liaison dual $\mathcal{D}(u)$ à résoudre dans la présente (seconde) variante de la méthode est un programme linéaire à variables bornées, qui au commencement n'a que quelques contraintes (en général aucune) et qui s'accroît à chaque itération (en général) d'une contrainte, jusqu'à ce que le nombre des contraintes atteigne q, lorsque le problème cesse (en général) de croître.

Dans la première variante, le problème de liaison $\mathcal{L}(u)$ à résoudre est un programme linéaire à $q + n$ contraintes (comme dans le procédé de Dantzig et Wolfe). Par contre, le nombre des variables est moindre dans la première que dans la deuxième variante.

Enfin, il y a des raisons pour croire que le nombre total d'itérations est moindre dans la deuxième que dans la première variante.

Pour juger l'efficacité de la méthode on ne dispose à ce moment que de résultats préliminaires, encourageants mais insuffisants. Un problème de mélange d'essences à 11 contraintes et 26 variables a été résolu par la deuxième variante de cette méthode en quelques heures, par calcul manuel.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) E. Balas, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2572.

(*Académie R. S. R., Centre statistique mathématique, 47, rue M. Eminescu, Bucarest, 3, Roumanie.*)

HYDRAULIQUE. — *Stabilité d'une chambre d'équilibre placée à la jonction de deux galeries alimentées l'une par un lac, l'autre par un puits.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie, **Jacques Dat** et **Jean Piquemal.**

Les conditions de stabilité sont établies dans le cas d'un fonctionnement à puissance constante, en réseau séparé.

Les équations qui régissent le fonctionnement du système s'écrivent avec les notations habituelles précisées sur la figure.

$$\frac{L_1}{gf_1}\frac{dQ_1}{dt} + Z + P_1 = 0,$$

$$\frac{L_2}{gf_2}\frac{dQ_2}{dt} + Z - Z_2 + P_2 = 0,$$

$$Q_1 + Q_2 = Q + F\frac{dZ}{dt},$$

$$X = Z + P_0, \qquad H = H_0 + X,$$

$$P_1 = \frac{P_{10}}{Q_{10}^2} Q_1 | Q_1 |, \qquad P_2 = \frac{P_{20}}{Q_{20}^2} Q_2 | Q_2 |,$$

$$Q_{02} = F_2\frac{dZ_2}{dt} + Q_2.$$

On pose

$$q_1 = \frac{Q_1}{Q_0}, \qquad q_2 = \frac{Q_2}{Q_0}, \qquad z = \frac{Z}{H_0}, \qquad z_2 = \frac{Z_2}{H_0}, \qquad x = \frac{X}{H_0}$$

$$p_1 = \frac{P_1}{H_0}, \qquad p_{10} = \frac{P_{10}}{H_0}, \qquad p_2 = \frac{P_2}{H_0}, \qquad p_{20} = \frac{P_{20}}{H_0}.$$

En considérant des oscillations de faible amplitude on peut linéariser le système qui s'écrit avec les grandeurs adimensionnelles ci-dessus :

$$C_1\frac{d(\Delta q_1)}{dt} + x + \Delta p_1 = 0, \qquad C_1 = \frac{L_1 Q_0}{gf_1 H_0},$$

$$C_2\frac{d(\Delta q_2)}{dt} + x - z_2 + \Delta p_2 = 0, \qquad C_2 = \frac{L_2 Q_0}{gf_2 H_0},$$

$$\Delta p_1 = 2\frac{p_{10}}{q_{10}} q_1; \qquad \Delta p_2 = 2\frac{p_{20}}{q_{20}} q_2,$$

$$\Delta q_1 + \Delta q_2 = C_3\frac{dx}{dt} + \Delta q, \qquad C_3 = \frac{FH_0}{Q_0},$$

$$\Delta q_2 + C_4\frac{dz_2}{dt} = 0, \qquad C_4 = \frac{F_2 H_0}{Q_0}.$$

La transformation de Laplace appliquée à ce système permet d'établir la fonction de transfert liant la hauteur de chute au débit des turbines,

dans un fonctionnement à puissance constante.

$$G_h = \frac{\Delta h}{\Delta q} = -\frac{\left(2\frac{p_{10}}{q_{10}} + C_1 s\right)\left(C_2 C_4 s^2 + 2\frac{p_{20}}{q_{20}} C_4 s + 1\right)}{\left\{\begin{array}{l} C_1 C_2 C_3 C_4 s^4 + \left(\frac{p_{20}}{q_{20}} C_1 + \frac{p_{10}}{q_{10}} C_2\right) 2 C_3 C_4 s^3 \\ \quad + \left[4\frac{p_{10} p_{20}}{q_{10} q_{20}} C_3 C_4 + C_1 C_3 + (C_2 + C_1) C_4\right] s^2 \\ \quad + \left[2\frac{p_{10}}{q_{10}} C_3 + 2\left(\frac{p_{10}}{q_{10}} + \frac{p_{20}}{q_{20}}\right) C_4\right] s + 1 \end{array}\right\}}.$$

L'équation caractéristique $G_h + 1 = 0$ s'écrit

$$\begin{aligned} s^4 C_1 C_2 C_3 C_4 &+ s^3 \left[2 C_3 C_4 \left(C_1 \frac{p_{20}}{q_{20}} + C_2 \frac{p_{10}}{q_{10}}\right) - C_1 C_2 C_4\right] \\ &+ s^2 \left[C_1 C_3 + C_1 C_4 \left(1 - \frac{2 p_{20}}{q_{20}}\right) + C_2 C_4 \left(1 - \frac{2 p_{10}}{q_{10}}\right) + 4 \frac{p_{10} p_{20}}{q_{10} q_{20}} C_3 C_4\right] \\ &+ s \left[2 \frac{p_{10}}{q_{10}} C_3 + 2 C_4 \left(\frac{p_{10}}{q_{10}} + \frac{p_{20}}{q_{20}} - 2 \frac{p_{10} p_{20}}{q_{10} q_{20}}\right) - C_1\right] + 1 - \frac{2 p_{10}}{q_{10}} = 0 \end{aligned}$$

de la forme

$$A s^4 + B s^3 + C s^2 + D s + E = 0.$$

La stabilité de la cheminée d'équilibre sera assurée si

$$A > 0, \quad B > 0, \quad C > 0, \quad D > 0, \quad E > 0$$

$$(1) \qquad (BC - AD) D - B^2 E > 0.$$

En pratique A, C, E, sont toujours positifs.

La condition $B > 0$ donne :

$$(2) \qquad F \geq F l_1 = \frac{Q_0}{2 g H_0} \frac{L_1 L_2}{f_1 f_2} \frac{1}{\frac{L_1}{f_1} \frac{P_{20}}{Q_{20}} + \frac{L_2}{f_2} \frac{P_{10}}{Q_{10}}}.$$

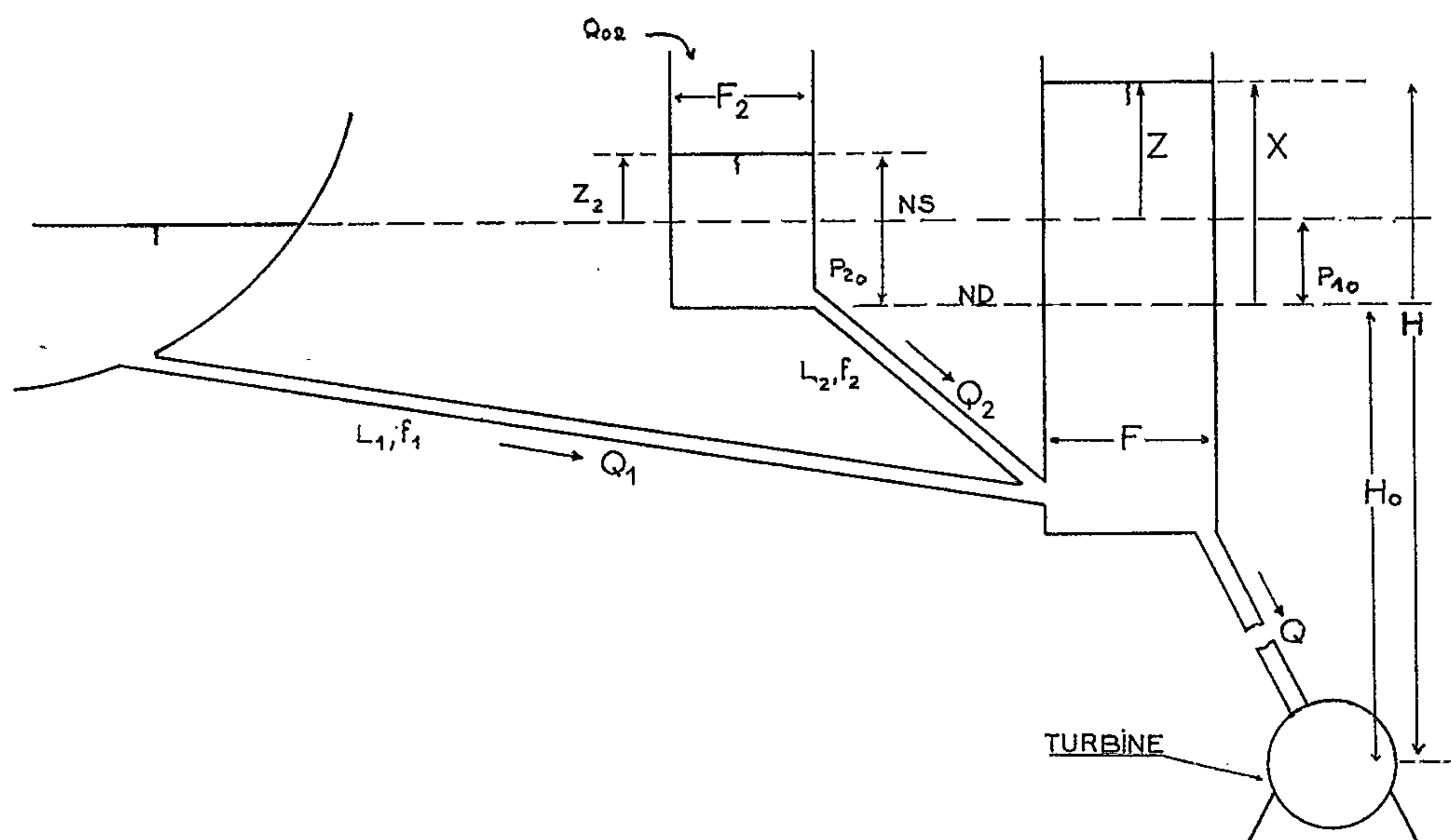
La condition $D > 0$ sera réalisée si :

$$F > F l_2 = \frac{Q_{10}}{2 P_{10}} \frac{Q_0}{H_0} \frac{L_1}{g f_1} + F_2 \frac{Q_{10}}{P_{10}} \left(2 \frac{Q_0}{H_0} \frac{P_{10} P_{20}}{Q_{10} Q_{20}} - \frac{P_{10}}{Q_{10}} - \frac{P_{20}}{Q_{20}}\right).$$

Dans la pratique cette relation sera la plupart du temps vérifiée, avec les valeurs courantes pour F_2 et quelles que soient les valeurs des autres paramètres de l'installation.

Il n'est pas intéressant de développer l'inégalité (1) en fonction des caractéristiques de l'installation, l'expression obtenue étant trop compliquée pour être manipulée facilement. Il est préférable, dans la pratique de calculer numériquement chacun des coefficients A, B, C, D, E, après avoir choisi une valeur de F obéissant à la condition (2) et de vérifier alors si la condition (1) est remplie. S'il n'en est pas ainsi on procède par essais successifs jusqu'à ce que les relations (1) et (2) soient simultanément satisfaites.

Les résultats que nous venons de mettre en évidence permettent également de déterminer les conditions de stabilité d'une installation comprenant une cheminée alimentée par deux galeries issues de deux lacs à des



niveaux différents. Un tel aménagement est le cas particulier de la configuration, considérée dans cette Note, correspondant à une section F_2 infinie.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(*Institut de Mécanique des Fluides,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne*).

MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS. — *Sur les ondes de choc en élasticité.* Note (*) de M. **Georges Duvaut**, présentée par M. Paul Germain.

L'étude des chocs en élasticité a été abordée par C. Jouguet [1] qui écrit les conditions de discontinuités et montre que le saut d'entropie pour un choc faible est du troisième ordre par rapport aux discontinuités géométriques. Reprenant ce travail dans le cadre général de l'élasticité, nous effectuons l'étude des chocs se propageant dans une direction principale de déformation d'un milieu isotrope.

1. *Notations et conditions de discontinuités.* — Trois configurations du matériau sont considérées : la configuration de référence rapportée à un système de coordonnées de Lagrange a_α, les configurations du milieu amont et aval rapportées toutes deux à un système de coordonnées d'Euler x_i. Ces deux systèmes de coordonnées sont orthonormés. Les conditions de discontinuités sont écrites en un point de la surface de discontinuité où le plan tangent est orthogonal à Ox_1 et à Oa_1. Avec les notations introduites dans [2] et [3] les équations de conservation et de compatibilité cinématiques s'écrivent,

(1) $$\rho w_1 = m,$$

(2) $$(m w_i) = (T_{i1}),$$

(3) $$(F_{i\alpha}) = -\frac{1}{V_{\Sigma_0}}(w_i)\,\delta_{1\alpha}$$

et si le milieu possède une énergie de déformation e,

(4) $$m\left[e + \frac{w_i w_i}{2}\right] - (w_i T_{i1}) = 0.$$

Le symbole (f) représente le saut de f à la traversée du choc, V_{Σ_0} la vitesse normale de déplacement du choc dans l'espace de Lagrange, T_{ij} les composantes du tenseur des contraintes, $F_{i\alpha}$ les composantes du tenseur gradient de la déformation et ρ la densité du milieu.

On peut combiner ces relations pour obtenir une relation de Hugoniot,

(5) $$(e) - \left[\frac{1}{\rho}\right]\frac{(T_{i1})\overline{T}_{i1}}{(T_{11})} = 0.$$

Le symbole $\overline{f}$ représente la valeur moyenne de f. Cette relation ne fait pas intervenir la loi de comportement du milieu. Si l'énergie de déformation e est fonction de F et de l'entropie spécifique η, la deuxième loi de la thermodynamique montre que, si θ est la température,

(6) $$T = \rho F\left(\frac{\partial e}{\partial F}\right)^{T}, \qquad \theta = \frac{\partial e}{\partial \eta}.$$

Dans ces conditions la relation (5) peut s'écrire,

$$(7) \qquad [e] = [F_{i1}]\left(\frac{\partial \bar{e}}{\partial F_{i1}}\right).$$

Dans le cas d'un choc faible la relation (7) se linéarise pour donner le résultat obtenu par C. Jouguet,

$$(8) \qquad \frac{\partial e}{\partial \eta}[\eta] = \frac{1}{12}\frac{\partial^3 e}{\partial F_{i1}\partial F_{j1}\partial F_{k1}}[F_{i1}][F_{j1}][F_{k1}].$$

2. *Étude des chocs faibles.* — La linéarisation des conditions de choc conduit à des résultats valables dans le cas de chocs faibles, résultats parallèles à ceux obtenus pour les ondes d'accélération ([4]). A partir d'une loi de comportement générale de la forme

$$\mathbf{T} = \mathbf{h}(F, \eta),$$

la linéarisation des conditions (2) donne,

$$(9) \qquad Q_{ij}[F_{j1}] = \rho_0 V_\Sigma^2 [F_{i1}],$$

$$(10) \qquad Q_{ij} = \frac{\partial h_{i1}}{\partial F_{j1}} F_{11}^2.$$

Les relations (9) montrent que l'amplitude du choc faible, mesurée par les $[F_{i1}]$, est vecteur propre à droite du tenseur acoustique **Q** défini par (10) dans le système d'axes choisi; les valeurs propres correspondantes sont les quantités $\rho_0 V_\Sigma^2$, où ρ_0 est la densité du milieu dans son état naturel et V_Σ la vitesse de propagation du choc par rapport au milieu amont. La vitesse de propagation est indépendante de l'intensité du choc.

Les résultats suivants résultent de (9) et (10) comme pour les ondes d'accélération ([4]). Le principe de l'indifférence matérielle ([5]) implique que les vitesses de propagation V_Σ des ondes de choc faibles ne dépendent que du tenseur des déformations de Lagrange $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T\mathbf{F}$. Dans un milieu hyperélastique le tenseur acoustique est symétrique. Les réciproques sont examinées dans ([4]).

Dans un milieu isotrope le tenseur acoustique ne dépend que du tenseur des déformations d'Euler $\mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T$, donc aussi les vitesses de propagation et les directions des amplitudes. Si, de plus l'onde de choc est principale — c'est-à-dire si sa direction de propagation est une des directions principales du tenseur des déformations B — le tenseur acoustique est symétrique et ses directions principales sont celles du tenseur B, c'est-à-dire qu'un choc faible principal ne peut être que purement longitudinal ou purement transverse. Les vitesses de propagation se calculent alors aisément.

3. *Étude des chocs forts.* — Nous avons étudié les conditions de propagation d'un choc principal d'amplitude quelconque dans un milieu isotrope.

La loi de comportement étant

$$\pi = \varphi_0 \mathbf{1} + \varphi_1 \mathbf{B} + \varphi_2 \mathbf{B}^2,$$

où les φ_i sont des fonctions des invariants principaux du tenseur B, les relations (2) se réduisent à

$$(11) \qquad \tilde{\varphi}_2 B_{il}(F_{l1}) + H(F_{i1}) + K\delta_{i1} = 0,$$

où H et K sont des scalaires. Les quantités sans signes distinctifs sont les quantités amont, celles avec $\sim$ sont les quantités aval.

Nous distinguerons deux cas :

Premier cas : $\tilde{\varphi}_2 = 0$. — Les équations (11) se décomposent pour donner deux possibilités.

α. $H \neq 0$, d'où $a_T = 0$ ($a_T^2 = (F_{21})^2 + (F_{31})^2$). Le seul choc possible est un choc longitudinal avec $(F_{11}) \neq 0$. Dans ce cas la seule composante de B qui subisse une discontinuité est B_{11} et les directions principales du tenseur des déformations restent inchangées. La vitesse de propagation du choc est donnée par

$$(12) \qquad \rho\left(\frac{V_\Sigma}{F_{11}}\right)^2 = \frac{\tilde{F}_{11}\tilde{\varphi}_1}{F_{11}} + \frac{1}{F_{11}(F_{11})}\left((\varphi_0) + (\varphi_1)F_{11}^2 + \tilde{\varphi}_1 F_{11}(F_{11})\right).$$

La vitesse de propagation dépend de l'intensité du choc.

β. $H = 0$. On peut avoir $a_T \neq 0$. On dispose alors de deux équations pour relier les discontinuités (F_{11}), (F_{21}), (F_{31}) et la vitesse V_Σ. On peut alors imposer indépendamment l'amplitude longitudinale (F_{11}) et l'amplitude transverse a_T du choc; les équations (11) déterminent alors en principe (F_{21}), (F_{31}) et la vitesse de propagation. Cette dernière dépend de l'intensité du choc.

Si on linéarise les équations (11) on trouve que la discontinuité (F_{11}) est du second ordre par rapport à (F_{21}) et (F_{31}), c'est-à-dire que, lorsque son intensité tend vers zéro, ce choc tend vers un choc faible purement transverse.

Deuxième cas : $\tilde{\varphi}_2 \neq 0$. — Les deux dernières équations (11) indiquent que le vecteur $((F_{21}), (F_{31}))$ est soit nul, soit vecteur propre du tenseur B_{ij} $(i, j = 2, 3)$. D'où deux possibilités :

α. $a_T = 0$. Le choc est purement longitudinal et les directions principales de déformation sont inchangées. La vitesse de propagation dépend de l'intensité du choc; sa partie principale quand (F_{11}) tend vers zéro est la vitesse de propagation du choc faible longitudinal.

β. $a_T \neq 0$. L'amplitude transverse est alors direction principale du tenseur de composantes $B_{ij} (i, j = 2)$. Choisissons les axes suivant ses

directions principales de façon que $(F_{21}) \neq 0$, $(F_{31}) \neq 0$. Les équations (11) se réduisent à

$$(\tilde{\varphi}_2 B_{11} + H)(F_{11}) + K = 0, \tag{13}$$

$$\tilde{\varphi}_2 B_{22} + H = 0 \tag{14}$$

L'équation (14) donne la vitesse de propagation en fonction des discontinuités (F_{11}) et (F_{21}) et l'équation (13) donne une relation entre ces discontinuités.

Si on linéarise ces équations on retrouve la vitesse de propagation d'une onde de choc faible transverse; par ailleurs la discontinuité longitudinale est du deuxième ordre par rapport à la discontinuité transverse. Un tel choc dégénère donc en un choc faible transverse.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) C. Jouguet, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 789-791 et p. 904-907.
(2) P. Germain, *Théorie générale des milieux continus*, Fac. Sc., Paris, 1963.
(3) J. Hadamard, *Leçon sur la propagation des ondes*.
(4) C. Truesdell, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 8, n° 4, 1961, p. 263-296.
(5) C. Truesdell et R. Toupin, *Classical field theory, Handbuch der Physik*, vol. III.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'étude d'un aéromoteur en forme d'hélice jantée.* Note (*) de MM. **Charles Chartier** et **Joël Doffin**, transmise par M. Henri Villat.

Détermination des caractéristiques aérodynamiques pour divers fonctionnements d'une hélice aéromotrice particulière à deux nappes de pales tendues entre jante et moyeu.

En vue d'obtenir un aéromoteur de grande dimension, de grande stabilité, nous avons utilisé une hélice jantée à l'extrémité des pales. Celles-ci sont également inclinées sur l'axe de l'hélice et se raccordent au moyeu alternativement d'un côté et de l'autre du plan de rotation contenant la jante.

A partir de la théorie tourbillonnaire de Joukowski appliquée aux aéromoteurs, nous avons fait le calcul d'une hélice à p pales, en prenant une loi de distribution de circulation de la forme

$$\Gamma = \frac{2\pi V_0^2}{p\omega} A x \sqrt{1 - x^2},$$

avec les notations usuelles, où $x = r/R$ et où A est une constante.

L'intégration du couple et de la traînée élémentaire des éléments de pales permet d'obtenir le rendement de l'aéromoteur qui est maximal pour la valeur de A donnée par

$$A^2 + A \frac{2 C_x \sigma \lambda}{\pi} \left[\frac{4 \lambda^2 F_C}{\lambda^2 + 3} - F_B \right] - \frac{6 C_x \sigma \lambda^3 F_C}{\lambda^2 + 3} = 0,$$

où $\sigma = pc/2\pi R$, $\lambda = \omega R/V_0$, c est la corde de la pale et où F_C et F_B sont des paramètres dépendant de λ.

Connaissant les caractéristiques de profil des pales, les dimensions et les paramètres de fonctionnement d'un aéromoteur, nous avons déduit à partir de la circulation Γ les angles de calage des pales.

Des aéromoteurs en forme d'hélices jantées, utilisant des pales ainsi calculées, ont été soumis aux mesures expérimentales permettant ainsi d'obtenir leurs caractéristiques aérodynamiques.

Pour cela, chaque hélice jantée était fixée en soufflerie sur l'axe d'une dynamo récupérant l'énergie. La poussée axiale était mesurée par une balance aérodynamique. La puissance recueillie, la vitesse de rotation de l'hélice et la vitesse du vent étaient aussi données par l'expérience.

Les hélices optimales pour différents fonctionnements ont été déterminées par des mesures comparatives systématiques des coefficients de puissance, de couple et de poussée en fonction des vitesses périphériques et des caractéristiques des pales (nombre, corde, calage et profil).

L'hélice jantée permet de fixer un grand nombre de pales de faible épaisseur et les valeurs trouvées du coefficient de puissance η rapporté à la puissance de Betz, en fonction du nombre p de pales dont l'épaisseur relative est pour toutes les sections de 0,013, toutes choses égales d'ailleurs, varient de 0,62 à 0,81 quand la valeur de p passe de 12 à 24. Mais il semble difficile de dépasser cette limite en cas de tempête, la surface relative couverte en plan s/S étant alors de 0,406.

Le calage optimal correspond au pas relatif H_0/D voisin de 0,5, en particulier pour une hélice à 24 pales, les variations du coefficient η en fonction du pas relatif sont les suivantes :

$\frac{H_0}{D}$	0,18	0,4	0,51	0,6	0,7
η	0,48	0,76	0,81	0,77	0,56

L'étude expérimentale a montré que la structure particulière de l'hélice jantée permet une amélioration du rendement en donnant des calages différents convenables pour les deux nappes de pales.

Les coefficients de vitesse périphérique correspondants aux meilleurs calages sont très faibles et les couples sont importants. Ces caractéristiques diminuent les risques de vibrations et constituent un avantage de l'hélice jantée à grand nombre de pales.

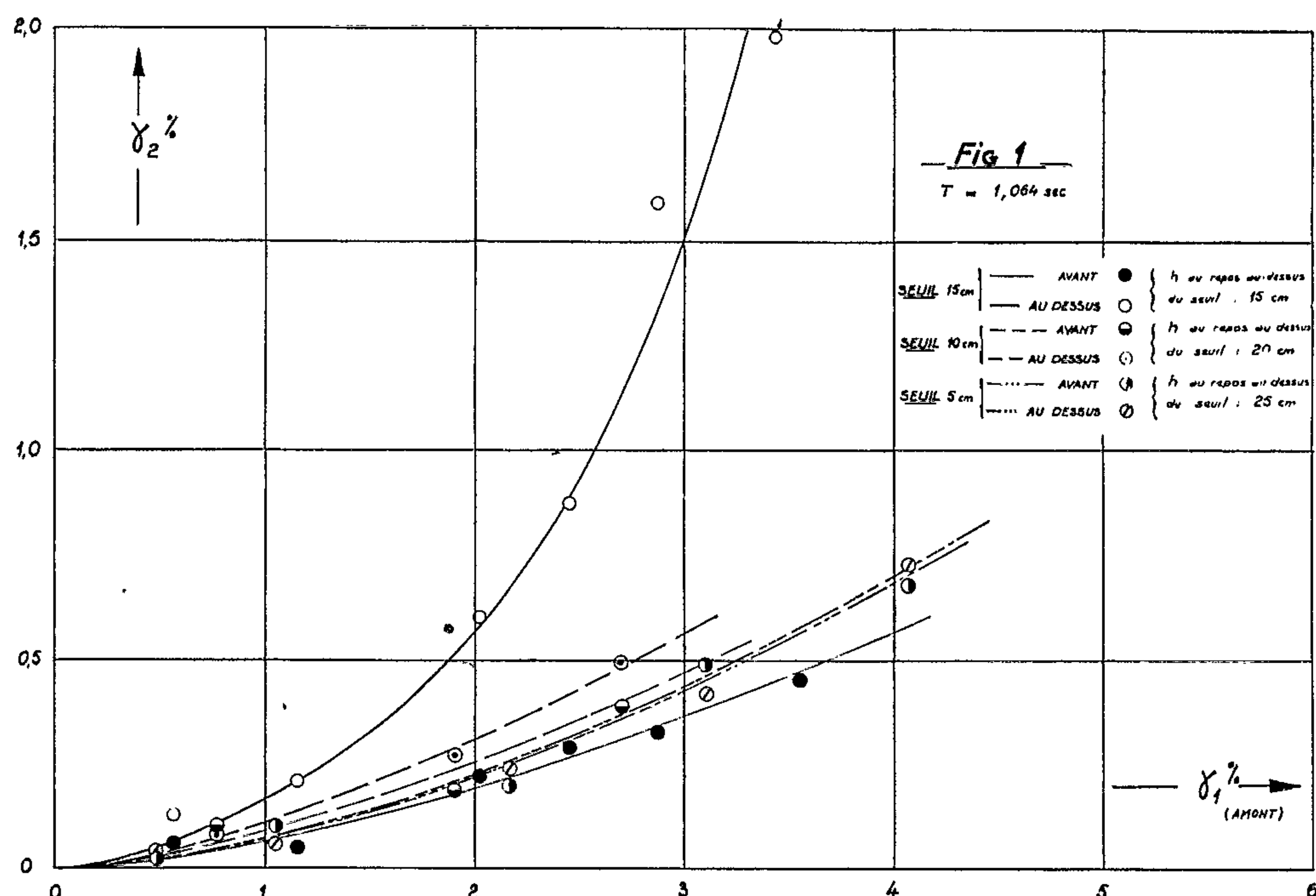
Des hélices à grande surface de pales, de pas relatif voisin de 0,5 pour de faibles valeurs du coefficient de vitesse périphérique (environ 4) donnent des coefficients de puissance atteignant 80 %. Les valeurs du coefficient de couple correspondant sont élevées (de l'ordre de 0,17) et les poussées axiales ont pour coefficient des nombres voisins de 1,2.

(*) Séance du 2 août 1965.

(*Laboratoire Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale des effets d'un changement brusque de profondeur sur le passage d'une houle en canal. Résultats.* Note (*) de M. **Clovis Marcou** et Mlle **Hanna Witkowska**, transmise par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente ([1]), dont nous reprenons toutes les notations, nous avons décrit l'installation utilisée pour l'étude expérimentale des effets de passage d'une houle au-dessus d'une discontinuité du niveau du fond du canal et donné les premières conclusions de cette étude. Rappelons, en particulier, que le profil de la discontinuité (très localisée), n'a qu'une

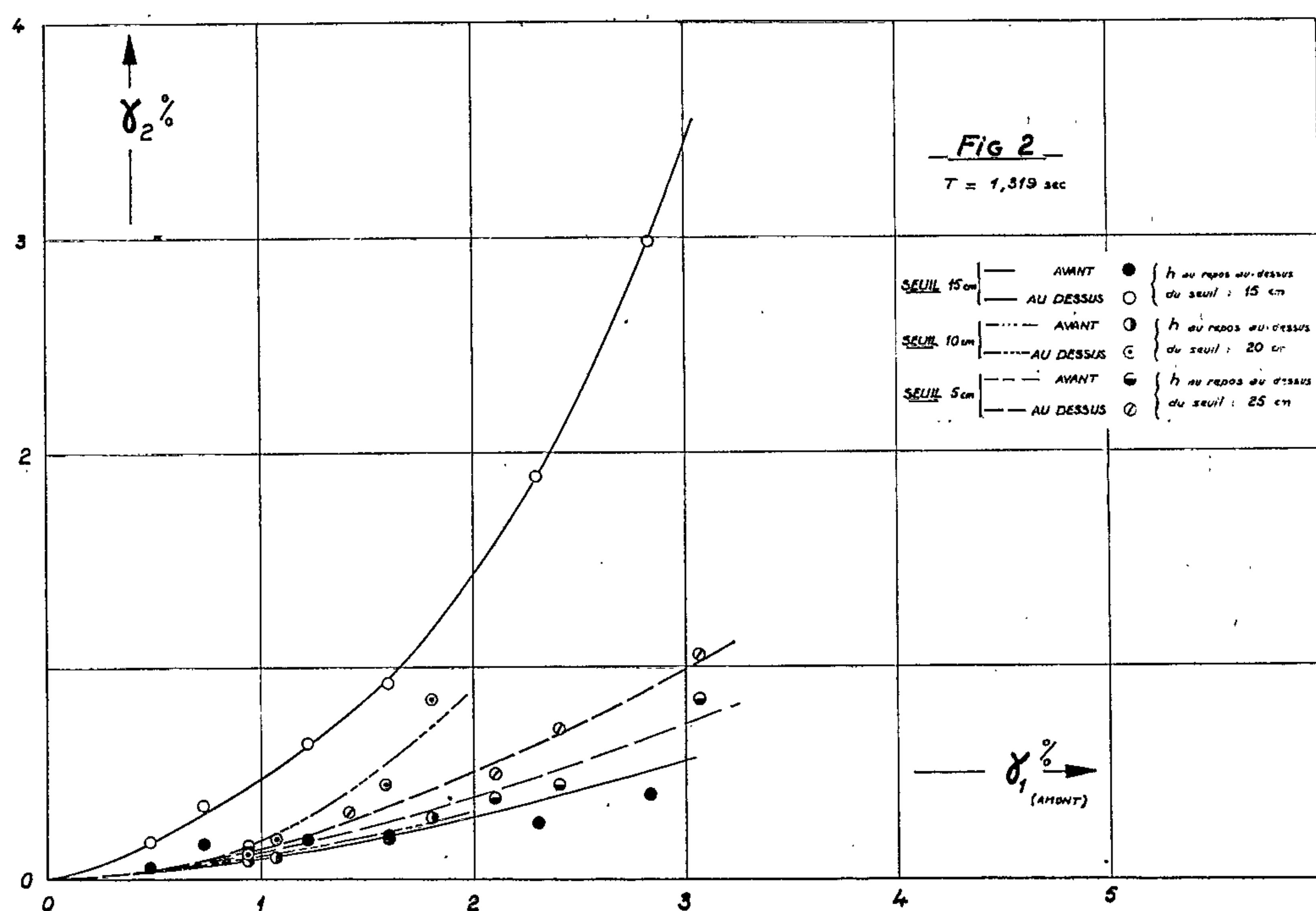


influence négligeable sur le phénomène à partir de faibles distances du seuil, en sorte qu'on peut se borner à un seul type du profil de raccordement ([1]).

Il faut souligner ici que plusieurs auteurs [*cf.* ([2]), par exemple] ont abouti à des conclusions opposées, dans le cas particulier où le profil de raccordement de deux niveaux est constitué par un plan incliné à pente variable. Mais, en décrivant leur installation d'essais, ces auteurs ont signalé eux-mêmes les défectuosités de leur système d'entraînement du batteur, contrôlé par un servomécanisme hydraulique : les irrégularités de fonctionnement, en fin de course des pistons, perturbaient sensiblement l'écoulement ce qui suffit, à notre avis, pour faire varier la période et l'amplitude

de la houle engendrée par le batteur et entacher d'incertitude les conclusions ci-dessus. Enfin, les méthodes utilisées en ([2]) pour mesurer les amplitudes et pour déterminer les coefficients de réflexion n'échappent pas aux réserves qu'on trouvera en ([4]) et ([5]) à propos des conclusions de ([3]).

La présente Note a pour but de donner les résultats de nos essais concernant la modification que subit le spectre de la houle incidente après le passage au-dessus du seuil. Rappelons qu'étudiant le problème posé par



J. L. Stoker, J. Kravtchenko a ébauché la théorie non linéaire du phénomène et K. Takano ([6]) en a explicité les équations dont, malheureusement, on ne possède pas de solutions numériques. Qualitativement, les conclusions de ([6]) peuvent être résumées comme suit : si à l'amont du seuil, la profondeur relative est assez grande, les oscillations du liquide dans cette région du canal se composent surtout d'oscillations fondamentales; en revanche, à l'aval du seuil les amplitudes des harmoniques augmentent sensiblement avec la cambrure des ondes incidentes et avec l'inverse de la profondeur relative (c'est-à-dire augmentent lorsque la hauteur du seuil au-dessus du niveau du fond à l'amont croît). Les expériences de ([7]) ont confirmé ces prévisions théoriques; mais les défectuosités de l'installation d'essais, utilisée par cet auteur, ne lui ont pas permis de réaliser les écoulements assez réguliers pour donner des lois précises de changement du spectre.

Nous avons repris ces mesures avec un dispositif plus perfectionné. Voici nos conclusions. En dépit de nos efforts, nous n'avons pas pu stabiliser les oscillations sur toute la longueur du seuil (extrémités exclues); l'analyse

harmonique révèle que les caractéristiques de la houle linéaire incidente subissaient de légères variations (en amplitude et en phase) quand on se déplaçait le long de cette partie du canal d'essais. En revanche ces caractéristiques sont restées constantes et fidèles lorsque la longueur d'une section de mesure, placée en un point quelconque du seuil, ne dépassait pas 1 m. Sous cette réserve, les prévisions qualitatives de la théorie ont été très bien vérifiées par l'expérience.

Les résultats de nos essais sont illustrés ci-dessus par deux exemples, relatifs respectivement aux périodes : $T = 1{,}064$ et $1{,}319$ s. Dans les deux cas, le niveau moyen d'eau à l'amont était de 30 cm et les hauteurs du seuil essayées étaient de 5, 10 et 15 cm (c'est-à-dire que les hauteurs d'eau au-dessus du seuil correspondantes étaient de 25, 20 et 15 cm). Pour chaque essai, l'analyse harmonique sur une base de trois points, choisis à l'aval et à l'amont du seuil, permettait de déterminer les amplitudes et les phases des ondes linéaires fondamentales et incidentes ainsi que leurs premiers harmoniques.

Les figures 1 et 2 donnent les cambrures γ_2 % des harmoniques incidents, en fonction de la cambrure γ_1 % du fondamental incident à l'amont du seuil. On peut constater, pour chaque seuil, une amplification de γ_2 et cette amplification est d'autant plus forte que le seuil est plus haut.

Enfin, il faut signaler d'autre part que la prise en compte des ondes d'interaction n'a pas réduit l'écart quadratique moyen.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) C. Marcou et H. Witkowska, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2588.

(2) A. T. Ippen, A. M. Z. Alam et E. L. Bourodimos, *Wave reflection and transmission in channels of gradually varying depth*, (Hydraulics Laboratory, Report n° 72, Dept. of Civil Engr., M. I. T., July 1964).

(3) F. Ursell, R. G. Dean et Y. S. Yu, *Forced small amplitude water waves; a comparison of theory and experiment* (M. I. T. Hydrodynamics Laboratory, Technical Report n° 37, septembre 1959).

(4) J. Guerreiro, *Étude expérimentale des oscillations de premier et second ordre engendrées dans un canal à houle par un batteur piston* (*Thèse de Doctorat de 3e Cycle*, Grenoble, 1960).

(5) C. Castro, *Étude du coefficient de réflexion de la houle de laboratoire pour des talus plans, lisses et rugueux* (*Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Grenoble, 1963).

(6) K. Takano, *Comptes rendus*, 249, Paris 1959, p. 622.

(7) P. Jolas, *Contribution à l'étude des oscillations périodiques des liquides pesants avec surface libre* (*Thèse de Doctorat de 3e Cycle*, Grenoble, 1961).

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides,*
44, avenue Félix-Viallat, Grenoble, Isère.)

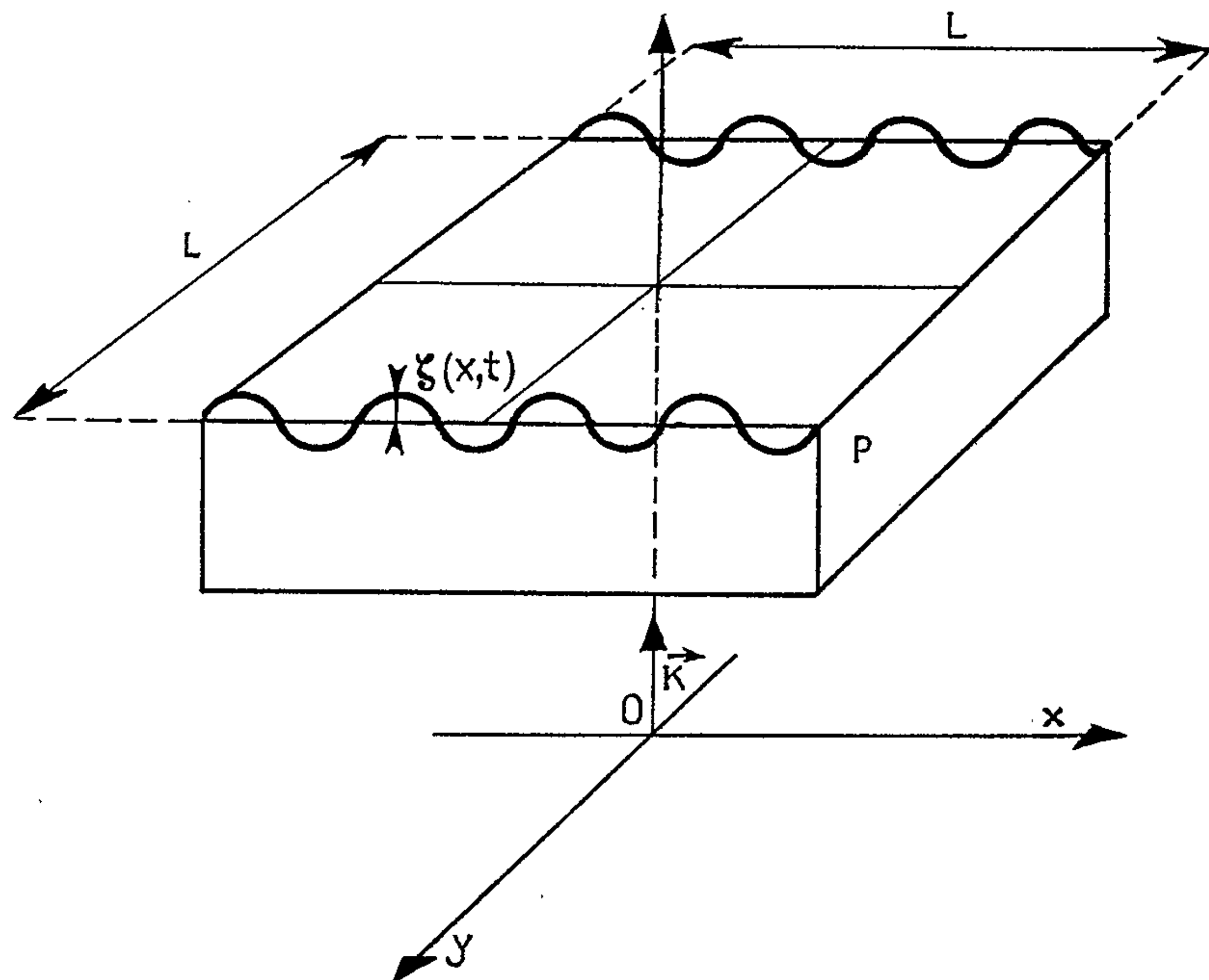
MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Remarque sur les instabilités superficielles.*
Note (*) de MM. **Jean-Louis Champetier, Jean-Claude Larger, Yves Leclanche** et **Pierre Nelson**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie dans cette Note la stabilité du mouvement de la surface d'une plaque liquide soumise à un mouvement quelconque perpendiculaire à ses faces, quand cette surface n'est pas rigoureusement plane.

On montre que sur des échelles de temps inférieures à 10^{-5} s l'influence de la viscosité et de la tension superficielle est négligeable.

Une déccélération du mouvement d'ensemble est déstabilisante et la vitesse de déformation est d'autant plus grande que l'ordre de la perturbation est plus grand, ce qui permet de prévoir l'existence de « jets » au droit de certains défauts de la plaque.

Position du problème et équations de bases. — De nombreuses expériences (en particulier les expériences créant des champs magnétiques intenses) utilisent des feuilles métalliques de forme simple, planes, cylindriques ou sphériques qui sont projetées par les gaz de combustion d'un explosif.



L'évolution temporelle de ces plaques se calcule à partir des équations de l'hydrodynamique. Si initialement la configuration est unidimensionnelle, elle le reste durant tout le mouvement. Nous considérons le cas le plus simple d'une géométrie plane : plaque carrée $L \times L$, ayant un mouvement unidimensionnel dans le sens des $Z > 0$. Au temps t la cote de la surface est $z = Z(t)$ avec $Z(0) = 0$.

Malheureusement la surface est plane de façon théorique et en fait elle a toujours des défauts volontaires ou involontaires. Si bien qu'au

temps $t = 0$ on n'a pas $z = 0$ mais $z = \zeta(x, 0)$ en ne considérant pour simplifier, que les défauts indépendants de y. Au temps t on a alors $z = Z(t) + \zeta(x, t)$. On se propose d'étudier $\zeta(x, t)$.

Nous ferons les hypothèses suivantes :

— Le mouvement théorique unidimensionnel qu'on appellera non perturbé est un mouvement incompressible $\rho = \text{Cte}$. Donc en tout point la vitesse particulaire est $\vec{V}_0(t) = \dot{Z}(t)\vec{n}$, où $\dot{Z}$ désigne la dérivée de Z par rapport au temps.

— La plaque est suffisamment épaisse pour que vis-à-vis des instabilités de surface elle puisse être considérée comme semi-infinie dans le sens des $Z < 0$, ce qui limitera nos choix de fonctions.

— La « perturbation » $\zeta(x, t)$ est petite. Par suite l'écoulement perturbé est voisin de l'écoulement non perturbé et ceci nous permet de linéariser les équations de l'hydrodynamique en écrivant que $\vec{V} = \vec{V}_0(t) + \vec{v}$, $\rho = \rho_0 + p$, où $\vec{v}$ et p sont de petites perturbations.

On appellera u et w les composantes de $\vec{v}$, μ le coefficient de viscosité, α le coefficient de tension superficielle. Soit $\nu = \mu/\rho$.

On linéarise alors l'équation de Navier, l'équation de conservation de la masse, les conditions limites formées des conditions dynamiques qui expriment l'égalité des pressions, et de la condition cinématique.

On obtient alors le système d'équation (I) suivant :

$$\left.\begin{aligned} &(1) \quad \frac{\partial u}{\partial t} + V_0(t)\frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\nabla u \\ &(2) \quad \frac{\partial w}{\partial t} + V_0(t)\frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z} + \nu\Delta w \end{aligned}\right\} \text{équation de Navier,}$$

$$(3) \quad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad \text{(conservation de la masse),}$$

$$\left.\begin{aligned} &(4) \quad \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \\ &(5) \quad \rho\dot{V}_0\zeta - p + 2\mu\frac{\partial w}{\partial z} = \alpha\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} \end{aligned}\right\} \text{condition limite dynamique à prendre pour } z = \int_0^t V_0\,dt + \zeta,$$

$$(6) \quad w = \frac{\partial\zeta}{\partial t} \quad \text{(condition cinématique).}$$

Équation fondamentale. — On cherche des solutions des différentes fonctions d'hydrodynamiques sous la forme

$$(7) \quad f = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} u_{l_m}(t)\, e^{\frac{2\pi i l}{L}x}\, e^{\frac{2\pi m}{L}z},$$

avec

$$(8) \quad \zeta(x_1 t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \eta_l(t)\, e^{\frac{2\pi i l}{L}x},$$

notre but étant de trouver l'équation d'évolution des $\eta_l(t)$.

Disons tout de suite que l'équation (4) est superflue. En effet la solution du système formée des équations restantes fait que la quantité $\partial u/\partial z + \partial w/\partial x$ est du second ordre donc nulle à notre ordre d'approximation.

D'autre part la résolution du problème (I) montre en cours de calcul que si $u_{l_m}|o| = 0$ pour $m \neq |l|\, u_{l_m}(t) = 0$ quel que soit t. Ceci indique que l'apparition d'un écoulement irrotationnel est un phénomène de second ordre. Tenu compte de ces remarques et toute élimination faite on obtient l'équation fondamentale suivante :

$$0 = \ddot{\eta}_l + \frac{8\pi^2 \nu l^2}{L^2}\dot{\eta}_l + \frac{2\pi(l)}{L}\left(\dot{V}_0 + \frac{\alpha}{\rho}\frac{4\pi^2 l^2}{L^2}\right)\eta_l. \tag{9}$$

Discussion et conclusions. — Pour avoir une idée de l'influence de la viscosité et de la tension superficielle on supposera que le mouvement non perturbé est un mouvement uniforme à partir du temps $t = 0$, c'est-à-dire que $\dot{V}_0 = \dot{Z}_0 \delta(t)$, $\dot{Z}_0 = \text{Cte} =$ vitesse de déplacement de la plaque du mouvement non perturbé. On suppose par ailleurs que $\alpha\rho/\mu^2 \gg 1$ ce qui est vrai, entre autre, pour les interfaces solide fondu-gaz (par exemple pour la surface cuivre fondu-hydrogène $\alpha\rho/\mu^2 = 10^7\,\text{cm}^{-1}$) la solution de (9) peut alors s'écrire pour $l < \text{Max}(\alpha\rho/\mu^2, \dot{Z}_0/\nu)$,

$$\eta_l(t) = \eta_l(0)\, e^{-\frac{t}{\tau_l}}\left\{\cos\left(2\pi\frac{t}{\tau'_l}\right) - A_l \sin\left(2\pi\frac{t}{\tau'_l}\right)\right\}, \tag{10}$$

$$\tau_l = \frac{L^2}{4\pi^2}\frac{1}{\nu l^2}, \qquad \tau'_l = \sqrt{\frac{\rho}{\alpha}\frac{L^3}{2\pi|l|_3}}, \qquad A_l = \sqrt{\frac{\rho}{\alpha}\frac{L}{2\pi|l|}}\dot{Z}_0 \tag{11}$$

Les deux constantes de temps caractéristiques τ_l, τ'_l dépendent l'une de la viscosité, l'autre de la tension superficielle. Les perturbations d'ordre élevé sont les plus rapidement amorties et oscillent le plus vite.

Dans le cas de l'interface Cu — H_2, $\tau_l = 21/l^2$ (s), $\tau'_l = 0{,}38/|l|^{3/2}$. Or dans de nombreuses expériences l'échelle de temps est de 10^{-6} à 10^{-5} s.

Dans ces expériences l'influence de la viscosité et de la tension superficielle sont négligeables puisqu'elles ne se font alors sentir que sur l'évolution des η_l à l très élevés (> 1000) qui sont alors négligeables à cause du coefficient $\eta_l(0)$.

Dans les cas où viscosité et tension superficielle sont négligeables, l'équation (9) s'écrit

$$\ddot{\eta}_l + 2\pi\frac{|l|}{L}\dot{V}_0\eta_l = 0. \tag{9'}$$

On voit sur cette équation simplifiée qu'une accélération positive est stabilisante, une décélération est déstabilisante. En prenant le cas simple $V_0 = \dot{Z}_0\delta(t)$ on obtient

$$\eta_l(t) = \eta_l(0)\left[1 - 2\pi\frac{l}{L}\dot{Z}_0 t\right]. \tag{10'}$$

La vitesse de déformation $v = -\eta_l(0)\, 2\pi (l/L)\, \dot{Z}_0$ est d'autant plus grande que l'ordre de la perturbation, l'amplitude initiale et la vitesse initiale sont plus grands. Notons que les creux deviennent des bosses et réciproquement.[1]

La formule (10′) permet de comprendre pourquoi au droit de certains défauts de surface comme des fentes il y a des « jets » de métaux dans les expériences d'implosion. Les défauts qui en tant que fonction de x ont des pentes brutales, ont, dans leur développement en série de Fourier des termes d'ordre élevé non négligeables et ces derniers ont des vitesses de déformation élevée.

Les développements (8) et (10′) permettent de faire le calcul complet de l'évolution d'un défaut quelconque.

(*) Séance du 6 septembre 1965.
(1) Sir Geoffrey-Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, London, A, 201, 1950, p. 192-196.

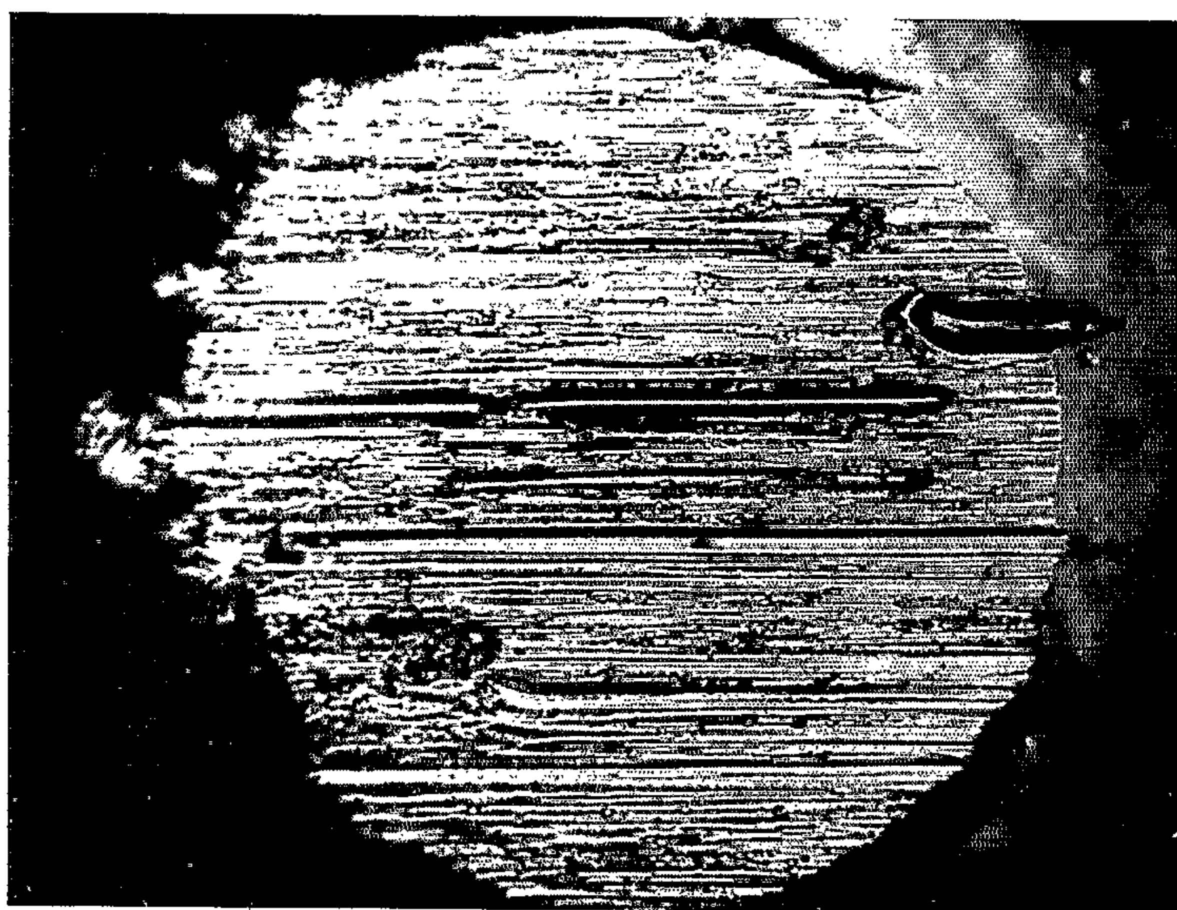
(*C. E. A., Centre d'Études de Limeil, Service Documentation,*
B. P. nº 27, *Villeneuve-Saint-Georges, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur le comportement au frottement des alliages légers* AU_4G_1 *et* TA_6V. Note (*) de MM. **René Lachenaud, Jean-Claude Gourjault, Paul Rougier** et **Robert Courtel**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Nous avons étudié le comportement des alliages légers AU_4G_1 (aluminium-cuivre-magnésium) et TA_6V (titane-aluminium-vanadium) utilisés dans la construction aéronautique, frottant, soit l'un contre l'autre, soit sur eux-mêmes, à sec.

Deux méthodes ont été appliquées parallèlement, et leurs résultats comparés :

1° Observation des phénomènes de frottement dans des conditions voisines de celles rencontrées dans les problèmes d'utilisation;



⟶ Sens de déplacement du frotteur.

Fig. 1. — Aspect du frotteur AU_4G_1 après usure contre TA_6V. (G × 250.)

2° Caractérisation des mécanismes du frottement par l'observation du début du processus de frottement (microtribométrie).

1. Dans le premier cas, les essais ont été effectués sur une machine communiquant un mouvement alternatif aux échantillons essayés; la piste était un cylindre de diamètre 20 mm, contre une génératrice duquel frottait un échantillon hémisphérique (diamètre, 6 mm); la charge était 20 daN. L'effort de frottement était transmis à une lame élastique équipée de jauges de contraintes. La vitesse moyenne du mouvement alternatif était de 20 mm/s et l'on effectuait 150 alternances avant d'examiner les pièces. Celles-ci, brutes d'usinage, étaient soigneusement dégraissées avant le début des essais.

2. Dans le deuxième cas, les essais ont été effectués à l'aide d'un appareil, déjà décrit ailleurs ([1]), permettant de faibles valeurs des charges (quelques grammes) et des vitesses de quelques microns par seconde. Ces conditions limitent les effets thermiques, ainsi que la profondeur de l'écrouissage, dus au frottement et chaque point de la surface frottée n'est sollicitée qu'une fois. Le frotteur hémisphérique avait un diamètre de 1 mm, frotteur et piste étaient préalablement polis électrolytiquement en cuve; l'excellent état de surface facilitait la mise en évidence des traces dues à la déformation plastique.



Fig. 2. — Trace de grippage de AU_4G_1 frottant sur lui-même. ($G \times 50$.)

Dans les deux cas, on a observé :

1° la variation du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue;

2° les états de surface avant et après essai (examens optiques et spectrographiques).

Les expériences que nous avons effectuées ont conduit aux conclusions suivantes (dans ce qui suit, le matériau constituant le frotteur est nommé le premier) :

A. *Dans tous les cas observés*, la valeur du coefficient de frottement final semble imposée par la nature de la piste, alors que le coefficient initial peut varier dans d'assez larges limites. Ainsi, on a trouvé par les deux méthodes, pour les couples AU_4G_1/AU_4G_1 et TA_6V/AU_4G_1, des coefficients de frottement respectivement compris entre 0,9-0,95 et 0,8-0,85.

Pour les couples TA_6V/TA_6V et AU_4G_1/TA_4V, les coefficients de frottement se situent respectivement dans les zones suivantes : 0,42-0,52 et 0,48-0,57.

On pourrait penser que ce résultat traduit simplement l'existence, sur le frotteur, d'un film continu de matériau transféré de la piste, comme cela a été constaté dans d'autres cas.

En analysant les résultats dans le détail, on se rend compte cependant que le phénomène est beaucoup plus complexe.

B. *Cas d'un frotteur* AU_4G_1. — Pour le couple AU_4G_1/TA_6V, on constate que l'usure du frotteur est notable (*fig.* 1). La trace faite sur la piste résulte manifestement d'un transfert continu de AU_4G_1 (à l'encontre du mécanisme



—→ Sens de déplacement du frotteur.

Fig. 3. — Formation d'une arête rapportée sur la sphère en TA_6V frottant contre TA_6V. (G × 50.)

invoqué ci-dessus) : le mécanisme de frottement est un cisaillement superficiel de AU_4G_1 du frotteur.

Dans le cas de AU_4G_1 frottant sur lui-même, il y a usure réciproque du frotteur et de la piste; on observe la présence d'amas de matière déposée dans la trace, résultant de la rupture d'importantes liaisons créées au cours du frottement (phénomène de grippage répété) (*fig.* 2). Le mécanisme est encore différent; c'est un cisaillement en profondeur de AU_4G_1.

C. *Dans le cas d'un frotteur* TA_6V (piste TA_6V ou AU_4G_1), les essais du type « microtribométrie » ont montré que le grippage ne prend naissance qu'après un déplacement préalable qui correspond, en service, à la formation d'une arête rapportée sur le frotteur (*fig.* 3); c'est la dissymétrie entre les deux surfaces frottantes qui entraîne la constitution d'un amas de matière devant le frotteur, quelle que soit la nature de la piste (matériau identique ou matériau plus mou), ce qui rappelle le phénomène de coupe de l'aluminium par lui-même, observé par P. Sorin ([2]).

Corrélativement, les aspects des pistes AU_4G_1 et TA_6V présentent tous deux les mêmes caractéristiques de destructions, mises en évidence sur la coupe effectuée parallèlement à la trace de frottement (*fig.* 4), à savoir : formation, sur cette trace, des amas de matière issue de la piste sous l'action de frotteur.

Au total, on constate que, seul le frotteur TA_6V possède une intéressante résistance à l'usure dans tous les cas envisagés, tandis que le frotteur AU_4G_1 s'use facilement.

En outre, on voit que la résistance au cisaillement opposée par AU_4G_1, dépend de l'épaisseur de la couche du matériau présent.

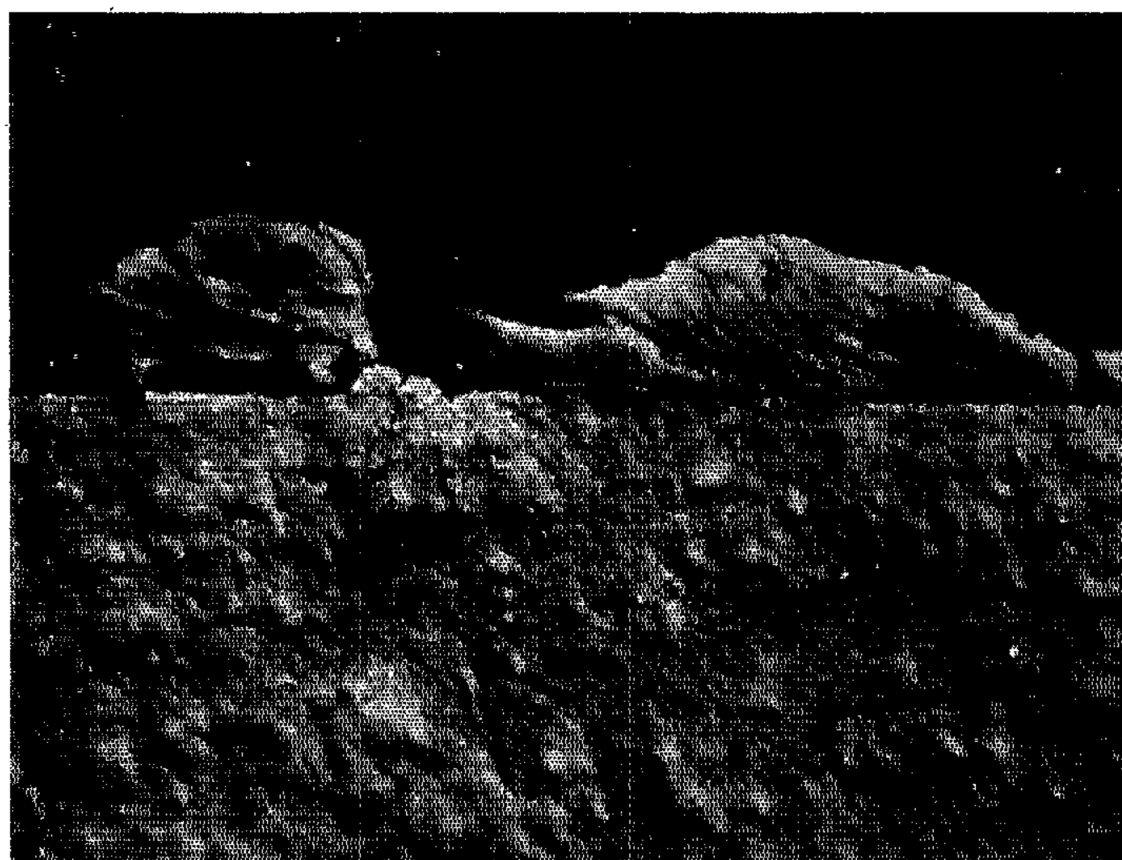


Fig. 4. — Coupe d'une trace de grippage sur une surface TA_6V (parallèlement au déplacement). ($G \times 30$.)

L'évolution de la résistance de frottement et celle de l'usure ont donc intérêt à être étudiées à partir d'observations faites à petite échelle dès les tout premiers instants du frottement (technique dite de microtribométrie).

Les observations ci-dessus ne donnent cependant aucun élément permettant de déterminer le rôle particulier, dans ces phénomènes, des couches d'oxyde présentes sur les deux surfaces.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) R. Courtel, *Métaux, Corrosion, Industries*, nos 473-474, 1965, p. 72.
(2) P. Sorin, *Mécanique industrielle*, no 4, 1954, p. 10-26.

(*Laboratoire Central de Sud-Aviation,*
40, rue de l'Industrie, Courbevoie, Seine
et *Centre Technique d'Analyse des surfaces de frottement du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Contribution à l'étude d'une fondation de révolution soumise à l'arrachement.* Note (*) de MM. **Daniel Martin**, **Bernard Montel** et **Robert Nègre**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous nous proposons de déterminer l'effort d'arrachement d'une fondation profonde de révolution dans l'hypothèse où le milieu est en équilibre limite dans le voisinage de celle-ci [l'hypothèse de la plasticité étant celle de (1)].

Le milieu a pour caractéristiques Φ (angle de frottement), C (cohésion) et γ (poids spécifique); D, profondeur enterrée de la fondation; R, rayon de la fondation.

Le massif est horizontal et non chargé.

Le long de la paroi l'angle de frottement sol-paroi mobilisé est noté δ.

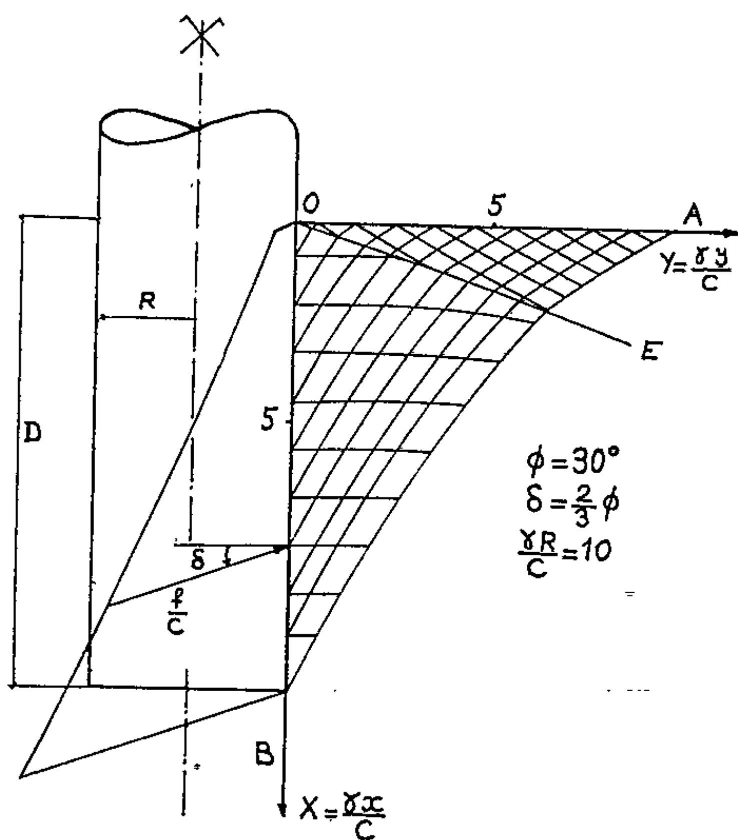


Fig. 1.

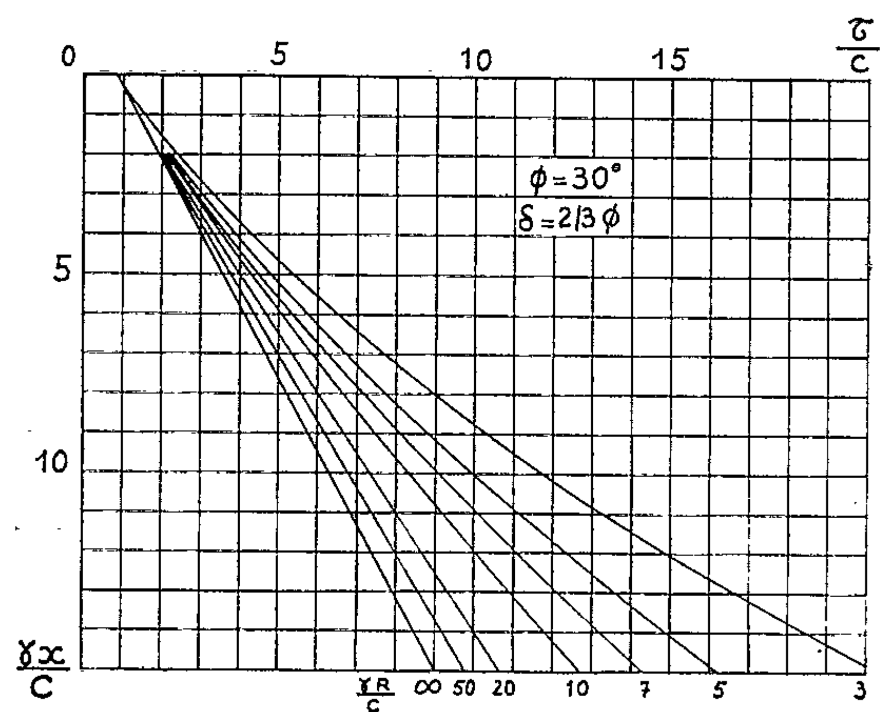


Fig. 2.

Nous plaçons l'origine à l'extrémité de la fondation et à la surface libre. Oy est horizontal, orienté vers l'extérieur de la fondation. Ox coïncide avec une génératrice (verticale) de celle-ci et orienté vers le bas. On cherche la solution de (1), $\sigma(x, y)$, $\varphi(x, y)$, $y \geq 0$, $x \geq 0$, telle que

$$\sigma(0, y) = \frac{c \operatorname{cotg} \Phi}{1 - \sin \Phi}, \qquad \varphi(0, y) = \frac{\pi}{2} \qquad \text{et} \qquad \varphi(x, 0) = \frac{\pi}{2} + \frac{\delta}{2} + \frac{1}{2} \arcsin \frac{\sin \delta}{\sin \Phi}.$$

Les contraintes sous la fondation sont négligées.

1. Étude théorique. — On sait que l'équilibre limite pour les problèmes de révolution, des sols à angle de frottement Φ et à cohésion C, peut être

décrit au moyen des équations de B. G. Berezancew [1] (utilisées dans les variables de V. V. Sokolovski [[6], [7]]) :

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \xi}{\partial x} + \operatorname{tg}(\varphi + \mu)\dfrac{\partial \xi}{\partial y} = -\dfrac{\gamma \sin(\varphi - \mu)}{2\sigma \sin\Phi \cos(\varphi + \mu)} + \chi_B \dfrac{\cos(\varphi + \mu) - \chi_D \cos(\varphi - \mu)}{2(y + R)\cos(\varphi + \mu)}, \\[2ex] \dfrac{\partial n}{\partial x} + \operatorname{tg}(\varphi - \mu)\dfrac{\partial n}{\partial y} = \dfrac{\gamma \sin(\varphi + \mu)}{2\sigma \sin\Phi \cos(\varphi - \mu)} - \chi_B \dfrac{\cos(\varphi - \mu) - \chi_D \cos(\varphi + \mu)}{2(y + R)\cos(\varphi - \mu)}. \end{cases}$$

Tous les angles sont pris positifs dans le sens trigonométrique.

Schéma utilisé. — Les valeurs de δ le long de la paroi, $\delta = \Phi$ et $\delta = 2/3\,\Phi$ nous imposent un schéma à deux zones avec ligne de discontinuité des contraintes [[2], [4], [6]].

Intégration numérique. — Dans les cas concrets, l'intégration du système hyperbolique (1), ne peut, sauf rares exceptions, être abordée que par

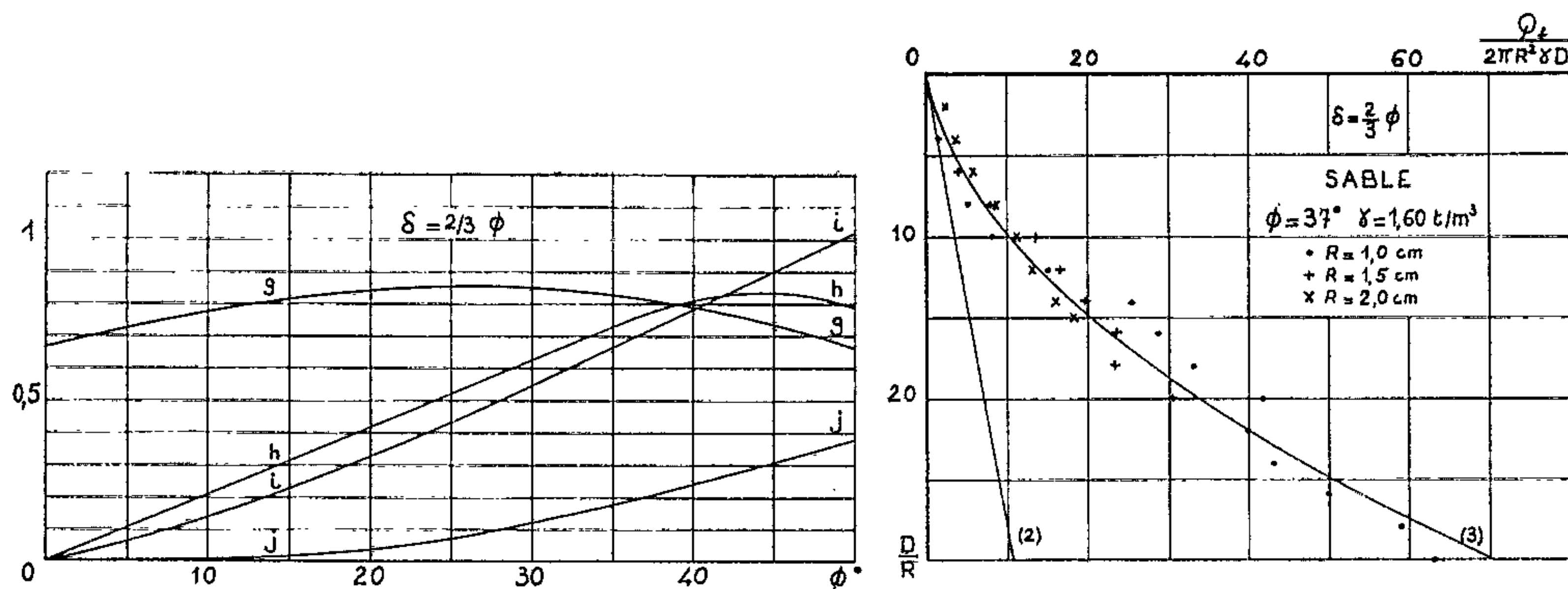


Fig. 3.

(2) : Calcul à 2 dimensions
(3) : Calcul à 3 dimensions

Fig. 4.

des méthodes numériques dont la plus répandue repose sur l'emploi des multiplicités bicaractéristiques; les équations de celles-ci sont données ci-dessous en variables σ, φ :

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{dy}{dx} = \operatorname{tg}(\varphi + \chi\mu), \\[2ex] d\sigma + 2\chi\sigma \operatorname{tg}\Phi\, d\varphi = \Big(-\chi \dfrac{\gamma \sin(\varphi - \chi\mu)}{\cos\Phi \cos(\varphi + \chi\mu)} \\[2ex] \qquad\qquad + \chi\chi_B \dfrac{\sigma \operatorname{tg}\Phi}{y + R}\, \dfrac{\cos(\varphi + \chi\mu) - \chi_D \cos(\varphi - \chi\mu)}{\cos(\varphi + \chi\mu)} \Big) dx; \end{cases}$$

$\chi = +1$ correspondant à la première famille,
$\chi = -1$ correspondant à la deuxième famille.

Interprétation des résultats du calcul. — La figure 1 montre le réseau des caractéristiques et la répartition des contraintes le long de la fondation.

On constate que la courbe $\tau/c = f(x)$ est bien représentée par la formule qui explicite l'influence du paramètre R :

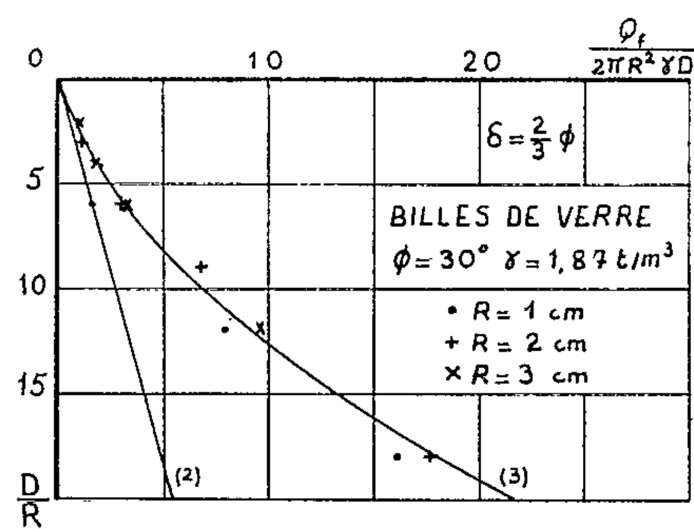
$$\frac{\tau}{c} = g + \left(h + \frac{\gamma R}{c}\, i\right)\frac{x}{R} + j\,\frac{\gamma R}{c}\left(\frac{x}{R}\right)^2$$

dans laquelle les coefficients g, h, i et j sont des fonctions de l'angle de frottement Φ du matériau et de l'inclinaison δ des contraintes sur l'écran, explicités sur la figure 3 pour $\delta = 2/3\,\Phi$. La figure 2 donne les courbes τ/c paramétrées par $\gamma R/c$, nombre sans dimension variant de 3 à l'infini.

Lorsque le frottement maximal entre le sol et l'écran est réalisé ($\delta = \Phi$), l'écran peut être considéré comme une bicaractéristique de la première famille et l'intégration de l'équation différentielle correspondante du système (2) donne

$$\frac{\tau}{c} = \frac{\gamma R}{c} \cos\Phi \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\Phi}{2}\right) - \left[\frac{\left(\sin\Phi \sin\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\Phi}{2}\right) - \sqrt{1 - \sin^2\Phi \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\Phi}{2}\right)}\right)^2}{1 - \sin\Phi} + \frac{\gamma R}{c} \cos\Phi \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\Phi}{2}\right)\right] \times \exp\left(\sin\Phi \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\Phi}{2}\right)\frac{x}{R}\right).$$

L'intégration de la contrainte tangentielle le long d'une fondation placée à une profondeur D nous donnera alors l'effort de soulèvement Q_{fl} correspondant, soit (P étant le poids de la fondation) :



(2) : Calcul à 2 dimensions
(3) : Calcul à 3 dimensions

Fig. 5.

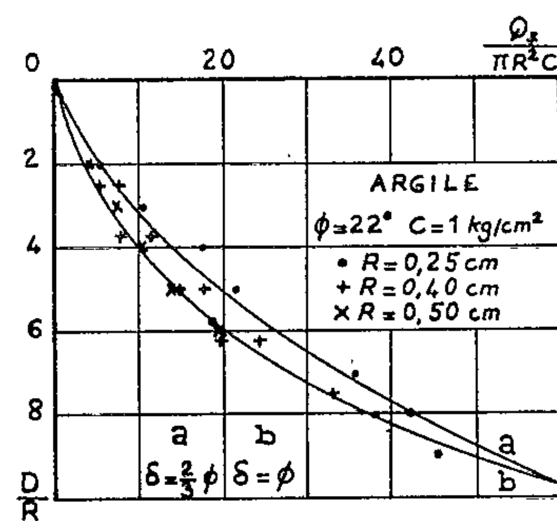


Fig. 6.

$$Q_{fl} - P = Q_f = 2\pi R \int_0^D \tau\, dx.$$

2. Vérification expérimentale. — Des essais en modèle réduit effectués au Laboratoire de Mécanique des Fluides de Grenoble ont montré que pour les milieux pulvérulents [sable ([3]) et billes de verre ([8])], l'accord de l'expérience avec la théorie est satisfaisant pour $\delta = 2/3\,\Phi$ (*fig.* 4 et 5).

Pour les argiles, des expériences réalisées avec des fondations vissées ([4]) ont permis dans certains cas d'obtenir des efforts correspondant au frot-

tement maximal ($\delta = \Phi$) (*fig.* 6) pour $D/R < 8$. Pour $D/R > 8$, l'allure du phénomène change ([5]) et il convient d'utiliser un autre schéma résolutif.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) B. G. BEREZANCEW, *Problème de l'équilibre limite d'un milieu pulvérulent en symétrie axiale* (en russe), édition d'État de la Littérature technique théorique, Moscou, 1952.
([2]) J. KRAVTCHENKO, *Cours de Mécanique des Sols théorique*, 3e cycle, Grenoble, 1965.
([3]) D. MARTIN et B. MONTEL, *CIGRÉ*, Comité d'Études no 7, Grenoble, Rapport no 2, 1963.
([4]) D. MARTIN, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1963.
([5]) D. MARTIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3685.
([6]) B. MONTEL, R. NÈGRE, R. SIBILLE et P. STUTZ, *Comptes rendus*, t. 259, 1964, p. 2963.
([7]) V. V. SOKOLOVSKI, *Statics of Soil Media*, Butterworths Scientific Publications, London, 1960.
([8]) B. RIBIER, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Faculté des Sciences de Grenoble, 1962.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble, 44-46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Étoiles à grande vitesse entre les Nuages de Magellan.* Note (*) de M. **Albert Florsch** et Mme **Nicole Carozzi**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

La technique du prisme-objectif à champ normal nous a permis de mettre en évidence 33 étoiles à grande vitesse, dont 21 sont probablement des membres des Nuages.

Une reconnaissance des étoiles brillantes des Nuages de Magellan est en cours à la Station de Zeekoegat, dépendant de l'Observatoire Européen Austral (ESO).

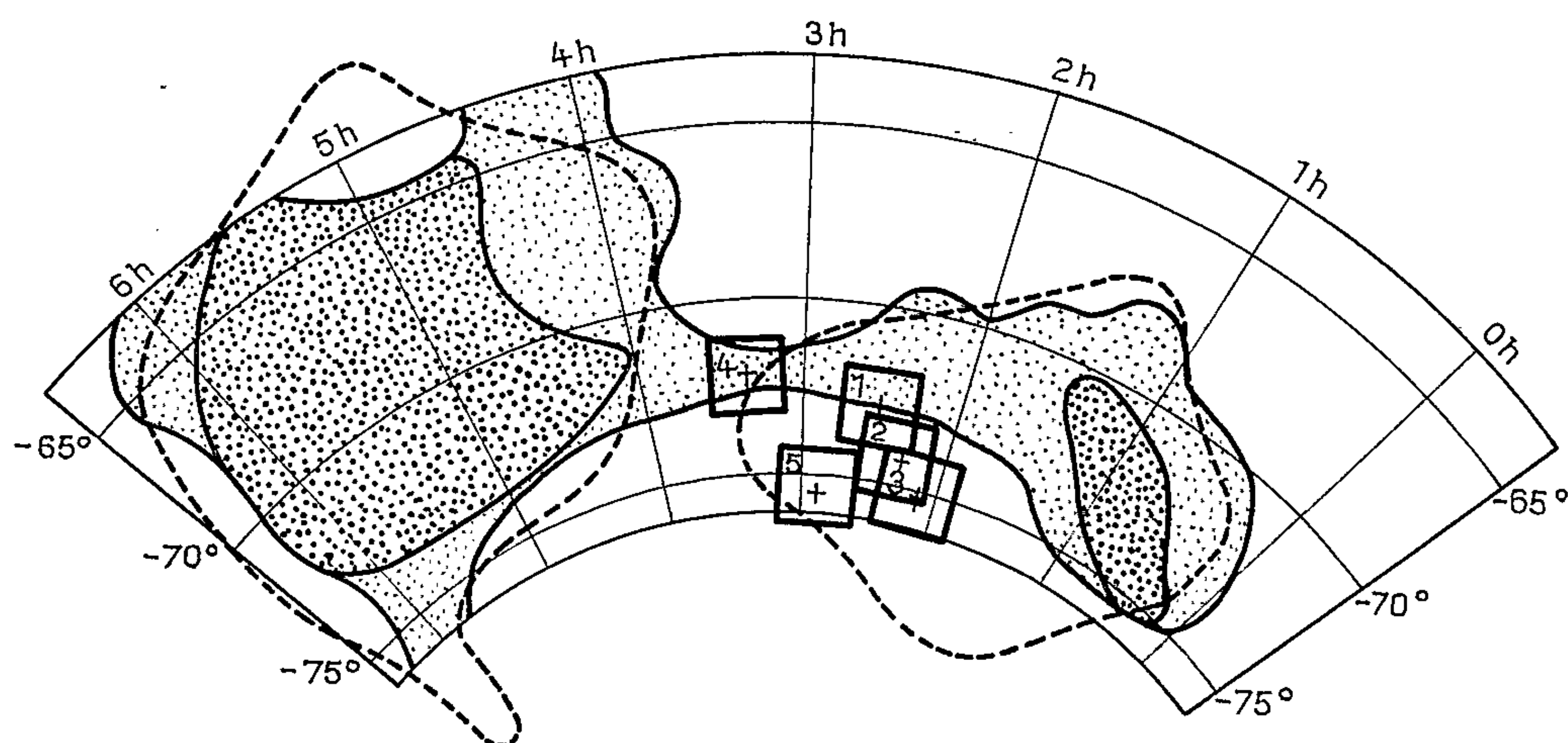


Fig. 1.

Quelques clichés ont aussi été pris, entre les deux Nuages, pour y rechercher des étoiles faisant partie de ces systèmes. La vitesse radiale est un bon critère d'appartenance. La localisation de ces premiers clichés a été faite en se basant sur les courbes photométriques de G. de Vaucouleurs ([1]), et sur les cartes établies à l'aide des radiations hertziennes continues de longueur d'onde 3,5 m (Mills) et de la raie de l'hydrogène à 21 cm (Kerr) ([2]) (*fig.* 1).

Les premiers clichés ont été pris par A. Florsch (Observatoire de Strasbourg) dans une région située près de $\alpha = 2\,\text{h}\,20\,\text{m}$, $\delta = -74^\circ$, à l'aide du grand prisme objectif de Fehrenbach (champ $2^\circ \times 2^\circ$). Un rapide examen a permis à l'un de nous (A. Florsch) de trouver six étoiles. Une étude plus poussée de ces clichés a été poursuivie depuis, à l'Observatoire de Marseille (N. Carozzi) et a mis en évidence l'existence d'un plus grand nombre d'étoiles à grande vitesse. Nous publions les valeurs des vitesses

radiales qui sont très nettement différentes de celles des étoiles normales des champs. Ces champs sont au nombre de trois et leur position est indiquée sur la figure 1.

Il s'agit de vitesses radiales approximatives; en effet, il n'existe, dans ces champs, aucune étoile à vitesse radiale connue, ce qui ne permet pas de raccrocher les étoiles mesurées à des valeurs connues. En attendant des mesures au spectrographe à fente pour quelques étoiles, nous avons déterminé les quantités $\overline{V} - \overline{V}_0$, où V_0 est la moyenne des vitesses radiales des étoiles normales du champ. Comme nous ne connaissons pas cette moyenne, nous avons supposé qu'elle était égale au mouvement du Soleil vers l'Apex, de sorte que les vitesses indiquées sont pratiquement des vitesses radiales ramenées au Soleil. (Valeur moyenne de la vitesse vers l'Apex dans ces directions : — 8 km/s.)

Champ.	Étoile centrale.	Étalon utilisé (*).	Nombre total d'étoiles mesurées.	Vitesse radiale (km/s).	Type spectral approché.
1.....	CPD.-72°191	3	57	+ 165	B
				+ 107	B
		7	53	+ 206	G
				+ 110	G
2.....	CPD.-74°194	3	31	+ 222	A
				+ 216	B
				+ 187	F
				+ 136	A
				+ 134	A
				+ 91	A
				+ 88	F
				+ 78	A-F
		7	21	+ 70	G-K
				+ 64	G-K
				+ 62	K
3.....	CPD.-75°156	3	62	+ 191	F
				+ 150	B
				+ 140	A
				+ 124	B
				+ 119	B
				+ 112	A
				+ 103	B-A
				+ 101	A
				et trois étoiles non mesurables au spectrocomparateur, donc de magnitude $\geqq 12$	
		7	63	+ 106	G

(*) Par suite de notre technique de mesure, nous avons groupé les étoiles en deux groupes : O-A-B-F (étalon 3) et G-K-M (étalon 7).

Ces étoiles à grande vitesse semblent se répartir en deux groupes :

1. *Membres probables des Nuages.* — Ce groupe, le plus important, contient les étoiles à vitesse supérieure à 100 km/s :

4 sur 110 étoiles mesurées pour le champ 1;
5 sur 52 étoiles mesurées pour le champ 2;
12 sur 125 étoiles mesurées pour le champ 3.

Ces étoiles sont probablement des membres des Nuages : leur vitesse moyenne, 160 km/s, se situe entre celle du Grand Nuage, 250 km/s, et celle du Petit Nuage, 150 km/s.

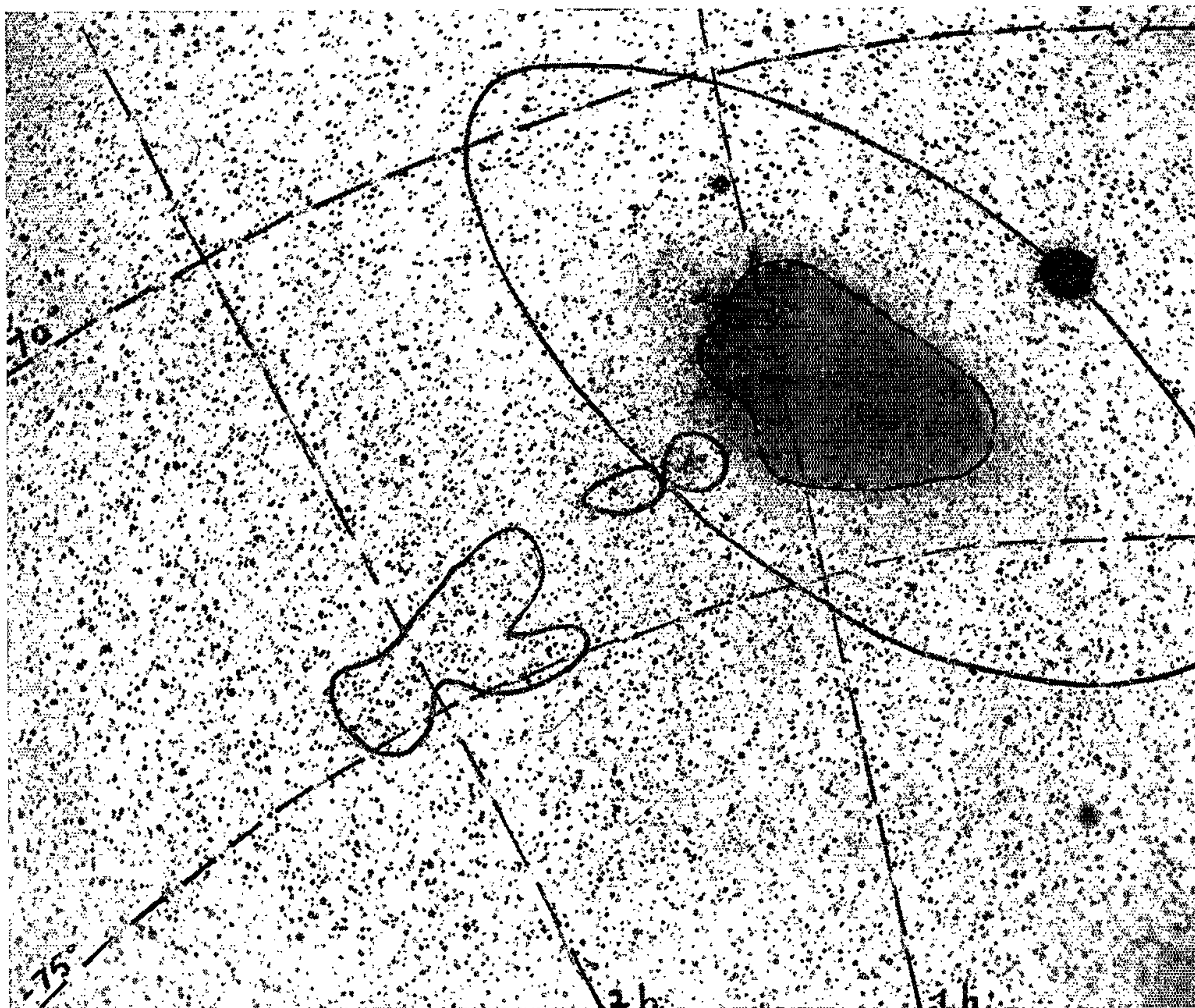


Fig. 2.

Nous avons été surpris, lors des dépouillements, par l'abondance en étoiles à grande vitesse dans le champ 3. Nous nous sommes aperçus que ce champ se situait dans la zone ($1\text{h}\,40\text{m} < \alpha < 2\text{h}\,15\text{m}$, $-75° < \delta < -74°$) figurant sur le cliché de Kerr et de Vaucouleurs (*fig.* 2). Leurs observations radio montrent, en effet, l'existence d'un prolongement du Petit Nuage dans cette région. La présence d'étoiles à grande vitesse dans ce prolongement est donc assurée.

2. *Étoiles à vitesses intermédiaires.* — Dans le champ 2 nous avons trouvé six étoiles à vitesse radiale comprise entre 60 et 100 km/s. Ces

étoiles posent évidemment un problème difficile : on pourrait être tenté de les assimiler à la queue de distribution positive des vitesses radiales des étoiles de la Galaxie. Ceci paraît d'ailleurs corroboré par l'existence de quelques étoiles à vitesses radiales fortement négatives, étoiles qui appartiendraient à l'autre queue de distribution. Nous indiquons ici ces étoiles :

Champ.	Étoile centrale.	Étalon utilisé.	Nombre total d'étoiles mesurées.	Vitesse radiale (km/s).	Type spectral approché.
1......	CPD.-72°191	7	53	— 75	G
				— 61	G
3......	CPD.-75°156	3	62	— 117	F
4......	CPD.-72°238	7	32	— 92	G
5......	CPD.-75°204	7	42	— 111	G
				— 105	G

En admettant l'hypothèse précédente, nous constatons que la courbe de répartition des étoiles de notre Galaxie s'étale beaucoup plus dans cette région de l'hémisphère austral que dans celles que nous avons étudiées dans l'hémisphère boréal.

Il est intéressant de noter, d'autre part, que Ch. Fehrenbach et M. Duflot, à l'Observatoire de Marseille (4), A. D. Thackeray, à l'Observatoire de Prétoria (5), ont trouvé de telles étoiles dans le Grand Nuage et A. Florsch en trouve dans le Petit Nuage.

Notre première interprétation n'est donc pas sûre.

Il est bien évident que ces résultats préliminaires doivent être précisés. Il est essentiel d'étendre notre exploration et de faire des mesures complémentaires. Ce programme est en voie d'exécution; d'ailleurs, deux étoiles ayant des vitesses de 107 et 139 km/s ont été trouvées respectivement dans les champs 4 et 5 de notre figure 1.

Nous avons prévu des classifications spectrales précises, car la détermination de la classe de luminosité est cruciale pour l'appartenance de ces étoiles aux Nuages. Cette étude doit être complétée par des spectres pris au spectrographe à fente, avec le télescope de 1,52 m qui sera bientôt installé à l'Observatoire Européen au Chili.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

(1) W. Buscombe, S. C. B. Gascoigne et G. de Vaucouleurs, *Problems of Magellanic Clouds* (*Austr. J. Sc.*, 1954).

(2) B. Y. Mill, *Handbuch der Physik.*, 53, p. 246.

(3) F. J. Kerr et G. de Vaucouleurs, *Austr. J. Phys.*, 8, n° 4, *pl.* 2.

(4) M. et A. Duflot et Ch. Fehrenbach, Communication of the E. S. O., Note n° 3, 1964.

(5) A. D. Thackeray, *M.N.A.S.S.A.*, 21, 1962, p. 47.

(*Observatoire de Strasbourg et Observatoire de Marseille; Observatoire Européen Austral.*)

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ. — *Étude de la structure d'une onde de choc pour un gaz à répartition discrète de vitesses.* Note (*) de Mme **Renée Gatignol**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La structure d'une onde de choc est discutée dans le cas d'une compression, et d'une réflexion sur une paroi plane, pour un gaz constitué de particules identiques dont le nombre des vitesses possibles est réduit à six; celles-ci, deux à deux opposées, ont même module et ont pour support les arêtes d'un trièdre trirectangle.

1. Nous considérons un gaz dont les molécules n'ont qu'un ensemble fini de vitesses possibles; l'équation intégrodifférentielle de Boltzmann est alors remplacée par un système d'équations aux dérivées partielles couplées non linéaires. L'idée d'une répartition discrète de vitesses, suggérée par Krook ([1]), puis rappelée par Gross ([2]), a été utilisée avec succès par Broadwell [([3]), ([4])].

Nous reprenons le modèle introduit par Broadwell ([4]) : les molécules n'ont que six vitesses possibles s'écrivant dans le repère OXYZ :

$$\vec{u}_1 = (-c, 0, 0), \quad \vec{u}_2 = (c, 0, 0), \quad \vec{u}_3 = (0, c, 0), \quad \vec{u}_4 = (0, -c, 0),$$
$$\vec{u}_5 = (0, 0, c), \quad \vec{u}_6 = (0, 0, -c).$$

L'évolution du gaz est décrite par six équations telles que

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} - c\frac{\partial N_1}{\partial X} = \frac{2}{3} c S (N_3 N_4 + N_5 N_6 - 2 N_1 N_2), \tag{1}$$

où N_k désigne le nombre de molécules de vitesse $\vec{u}_k$ par unité de volume, et S une constante (la section efficace de collision).

Le gaz est dit en état d'équilibre si les N_k sont constants, il résulte alors des équations (1) :

$$N_1 N_2 = N_3 N_4 = N_5 N_6.$$

n étant le nombre total de molécules par unité de volume, on introduit par analogie avec la théorie cinétique classique, les moyennes

$$\overline{\Phi} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{6} N_k \Phi(\vec{u}_k).$$

Ceci permet de définir les quantités macroscopiques comme la vitesse U, la pression scalaire p, etc.

2. Nous cherchons s'il existe une solution des équations (1) ne dépendant que de la variable $\eta = X - \xi c t$, où ξ est une constante *positive* à déterminer en fonction des conditions aux limites suivantes :

Problème A. — *Si* $X \to +\infty$, *l'état du gaz tend vers le repos* (état 1); *si* $X \to -\infty$, *il tend vers un écoulement uniforme de vitesse* V *positive* (état 2).

Problème B. — *Si* $X \to -\infty$, *l'état du gaz tend vers le repos* (état 1); *si* $X \to +\infty$, *il tend vers un écoulement uniforme de vitesse* V *négative* (état 2).

Broadwell a traité ce second problème pour $V = -c$ [4]; nous allons le résoudre dans toute sa généralité.

Les états limites 1 et 2 sont des états d'équilibre.

L'état 1 étant en outre un état de repos, on déduit

$$N_1^{(1)} = N_2^{(1)} = N_3^{(1)} = N_4^{(1)} = N_5^{(1)} = N_6^{(1)}.$$

On fait l'hypothèse suivante : les densités N_3, N_4, N_5 et N_6 restent égales dans tout l'écoulement.

Introduisons les variables sans dimensions suivantes [4] :

$$v = \frac{V}{c}, \qquad n_k = \frac{N_k}{n^{(1)}}, \qquad a = \frac{N_k^{(1)}}{n^{(1)}} = \frac{1}{6}, \qquad x = \frac{4\eta}{(1 + 2\sqrt{2})\lambda},$$

$$\text{avec} \quad \lambda = \frac{3}{(1 + 2\sqrt{2})\, S n^{(1)}}$$

(λ est le libre parcours moyen défini à partir de l'état 1). Les densités vérifient le système d'équations différentielles couplées

$$(2) \qquad \left\{ \begin{aligned} (-1 - \xi)\frac{dn_1}{dx} &= n_3^2 - n_1 n_2, \\ (1 - \xi)\frac{dn_2}{dx} &= n_3^2 - n_1 n_2, \\ 2\xi \frac{dn_3}{dx} &= n_3^2 - n_1 n_2. \end{aligned} \right.$$

3. Les densités dans l'état 2 satisfont aux deux intégrales premières évidentes du système (2), et aux relations exprimant que le gaz est en équilibre et à la vitesse v :

$$(3) \qquad (1 + \xi)(n_1^{(2)} - a) + (1 - \xi)(n_2^{(2)} - a) = 0,$$

$$(4) \qquad (1 - \xi)(n_2^{(2)} - a) - 2\xi(n_3^{(2)} - a) = 0,$$

$$(5) \qquad n_1^{(2)} n_2^{(2)} - (n_3^{(2)})^2 = 0,$$

$$(6) \qquad -n_1^{(2)} + n_2^{(2)} = v(n_1^{(2)} + n_2^{(2)} + 4 n_3^{(2)}).$$

Ces quatre équations algébriques ont pour solution

$$(7) \qquad n_1^{(2)} = a\frac{(1 - \xi)(1 + 3\xi)^2}{(1 + \xi)(1 + 3\xi^2)}, \qquad n_2^{(2)} = a\frac{(1 + \xi)(1 - 3\xi)^2}{(1 - \xi)(1 + 3\xi^2)}, \qquad n_3^{(2)} = a\frac{-1 + 9\xi^2}{1 + 3\xi^2},$$

$$(8) \qquad v = \frac{4(1 - 3\xi^2)\xi}{1 - 18\xi^2 + 9\xi^4}.$$

Les densités étant des quantités positives, ξ est tel que $1/3 \leq \xi \leq 1$. Sur cet intervalle v croît de -1 à $+1$ et s'annule pour $\xi = \sqrt{3}/3$. $n_2^{(2)}$ et $n_3^{(2)}$ sont des fonctions croissantes de v, $n_1^{(2)}$ est décroissante (*fig.* 1).

4. *Intégration du système* (2). — Les intégrales premières déduites du système (2) permettent, par élimination, d'obtenir une équation différentielle pour n_2 seul; son intégration donne

$$(9)\qquad n_2 = \frac{n_2^{(2)} + a \exp\left[(n_2^{(2)} - a)\,\mu x\right]}{1 + \exp\left[(n_2^{(2)} - a)\,\mu x\right]}, \qquad \text{où} \quad \mu = \frac{3\xi^2 + 1}{4\xi^2(1+\xi)},$$

la constante d'intégration a été choisie telle que n_2 demeure bornée et que le maximum de $|dn_2/dx|$ ait lieu en $x = 0$.

Les grandeurs macroscopiques n, U, p, ... peuvent être calculées en fonction de x par l'intermédiaire de n_2. Notons

$$n = n^{(1)} + \frac{n^{(2)} - n^{(1)}}{1 + \exp\left[(n_2^{(2)} - a)\,\mu x\right]}, \qquad U = V\,\frac{n^{(2)}}{n^{(2)} + n^{(1)} \exp\left[(n_2^{(2)} - a)\,\mu x\right]}$$

Les fonctions n_2, n, U sont monotones en x; quand $x \to \pm\infty$, elles tendent vers leurs valeurs respectives dans les états limites, et leurs dérivées

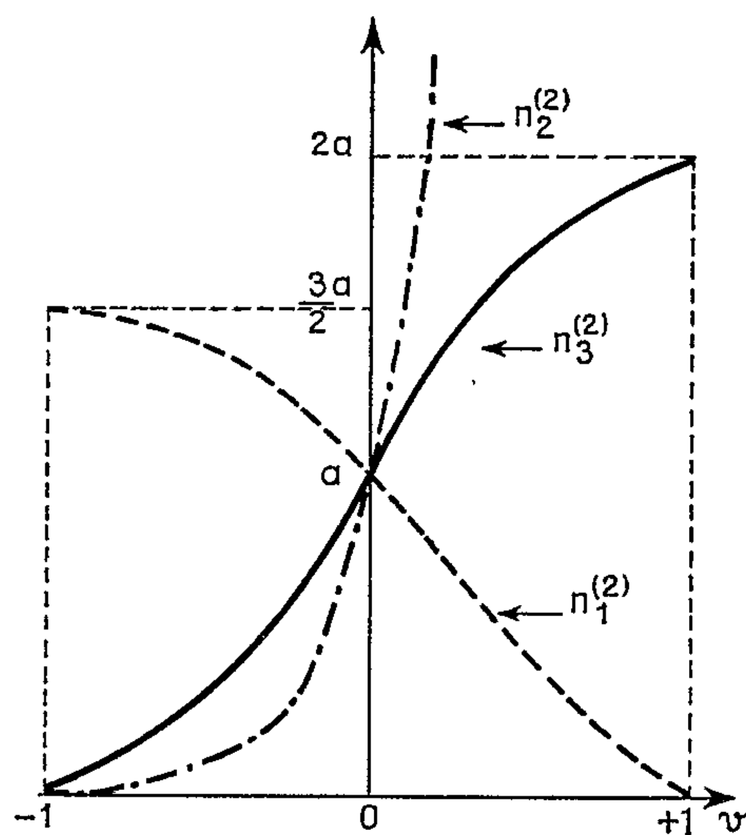


Fig. 1.

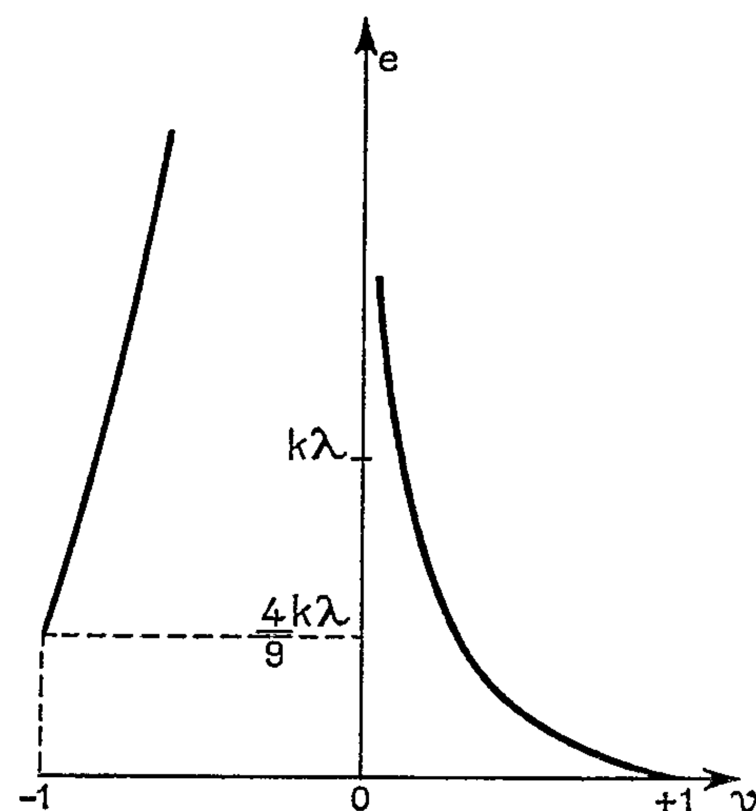


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation des densités en fonction de la vitesse.
Fig. 2. — Variation de l'épaisseur du choc en fonction de la vitesse.

sont maximales en valeur absolue pour une seule valeur de x. Ces résultats s'interprètent ainsi : une onde de choc se propage à la vitesse constante ξc; l'épaisseur de l'onde de choc, définie à l'aide du profil des vitesses [(4), (5)] est donnée par

$$(10)\qquad e = \frac{|U^{(2)} - U^{(1)}|}{\left|\dfrac{dU}{d\eta}\right|_{\text{Max}}}$$

On déduit aisément l'expression de e en fonction de ξ :

$$(11)\qquad e = k\lambda \left|\frac{\xi(1-\xi^2)}{1 - 3\xi^2}\right|, \qquad k = \frac{1 + 2\sqrt{2}}{a}.$$

La figure 2 met en évidence la variation de e en fonction de ξ.

5. Dans le problème A, V est par hypothèse positive; par suite, d'après (8), ξ est compris entre $\sqrt{3}/3$ et 1 et est supérieur à v. Ce problème correspond au problème classique du piston (6) : l'infini amont est au repos, l'état aval est un écoulement uniforme de vitesse V. On peut vérifier pour notre modèle, que le choc s'accompagne d'une compression et d'une augmentation de masse spécifique. D'autre part la vitesse de propagation de l'onde de choc est supersonique, la vitesse du son dans le milieu 1 étant $\sqrt{3}\,c/3$ [Broadwell (4)]; un choc faible (V petit) se propage avec une vitesse voisine de la vitesse du son. D'ailleurs, la relation (8) liant la vitesse de l'écoulement aval à la vitesse de propagation de l'onde de choc, est à rapprocher de la relation analogue en théorie classique des chocs qui, avec nos notations, s'écrit

$$v = \frac{2}{\gamma+1} \cdot \frac{3\xi^2 - 1}{3\xi}.$$

Pour un choc fort (V voisin de c), l'épaisseur de l'onde de choc est de l'ordre de quelques libres parcours moyens (*fig.* 2).

Dans le problème B, V est par hypothèse négative; par suite la vitesse ξc correspondante est comprise entre $c/3$ et $\sqrt{3}c/3$. Ce problème correspond à la réflexion d'une onde de choc sur une paroi plane (6) : l'infini amont est un écoulement uniforme de vitesse V, l'état aval est le repos. On fait sur les chocs faibles et les chocs forts, les mêmes remarques que ci-dessus.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) M. Krook, *Astrophys. J.*, 122, 1955, p. 488.
(2) E. P. Gross, *Rarefied Gas Dynamics*, edited by F. M. Devienne, Pergamon Press, New York, 1960, p. 139.
(3) J. E. Broadwell, *J. Fluid Mechanics*, 19, 1964, p. 401.
(4) J. E. Broadwell, *Physics of Fluids*, 7, 1964, p. 1243.
(5) H. M. Mott-Smith, *Phys. Rev.*, 82, n° 6, 1951, p. 885.
(6) H. Cabannes, *Hand. Physik*, 9, Springer, 1960, p. 162.

(*Mécanique théorique, Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

DIÉLECTRIQUES. — *Caractéristiques diélectriques aux très basses fréquences du papier pour condensateur.* Note (*) de M. **Eugène Riaux**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'existence d'une dispersion de type Maxwell-Wagner, devant logiquement apparaître dans les caractéristiques du papier pour condensateur sec, n'avait pu être démontrée jusqu'ici, car le phénomène devait se situer à des fréquences extrêmement basses.

On montre comment l'étude des courants d'absorption permet de mettre en évidence le phénomène prévu.

Les caractéristiques diélectriques du papier pour condensateur sec et imprégné, déterminées dans la gamme de fréquences s'étendant de 0,1 Hz à 30 MHz et dans la gamme de températures comprises entre — 20 et 100°C, s'interprètent comme le résultat d'une association de type série-

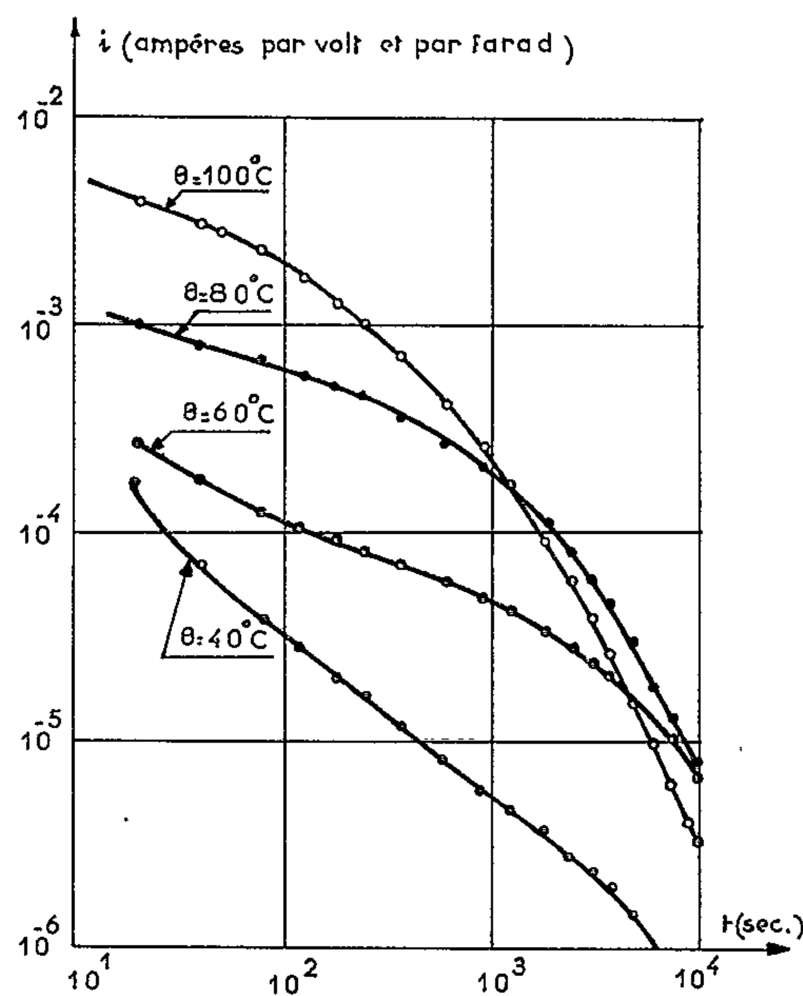


Fig. 1.

parallèle entre les constituants [(1), (2), (3)]. En particulier, le spectre du papier imprégné fait apparaître l'existence de relaxations dues au caractère polaire de la cellulose et de l'imprégnant, mais également l'existence d'une dispersion de type Maxwell-Wagner, liée au caractère hétérogène du matériau. Par contre, nos mesures effectuées à l'aide de ponts en courant alternatif ne nous ont pas permis de mettre en évidence un phénomène de type Maxwell-Wagner qui devrait, logiquement, exister dans les caractéristiques du papier sec. En effet, même à la température de 100°C,

la fréquence critique de cette dispersion se situe très en dessous de la limite inférieure de nos possibilités expérimentales.

Utilisation de mesures en courant continu. — La considération de la valeur du courant d'absorption, apparaissant au bout d'un certain temps t après l'application d'une tension continue aux bornes du diélectrique, permet, dans certaines conditions, d'atteindre la valeur du facteur de dissipation à une fréquence f très basse.

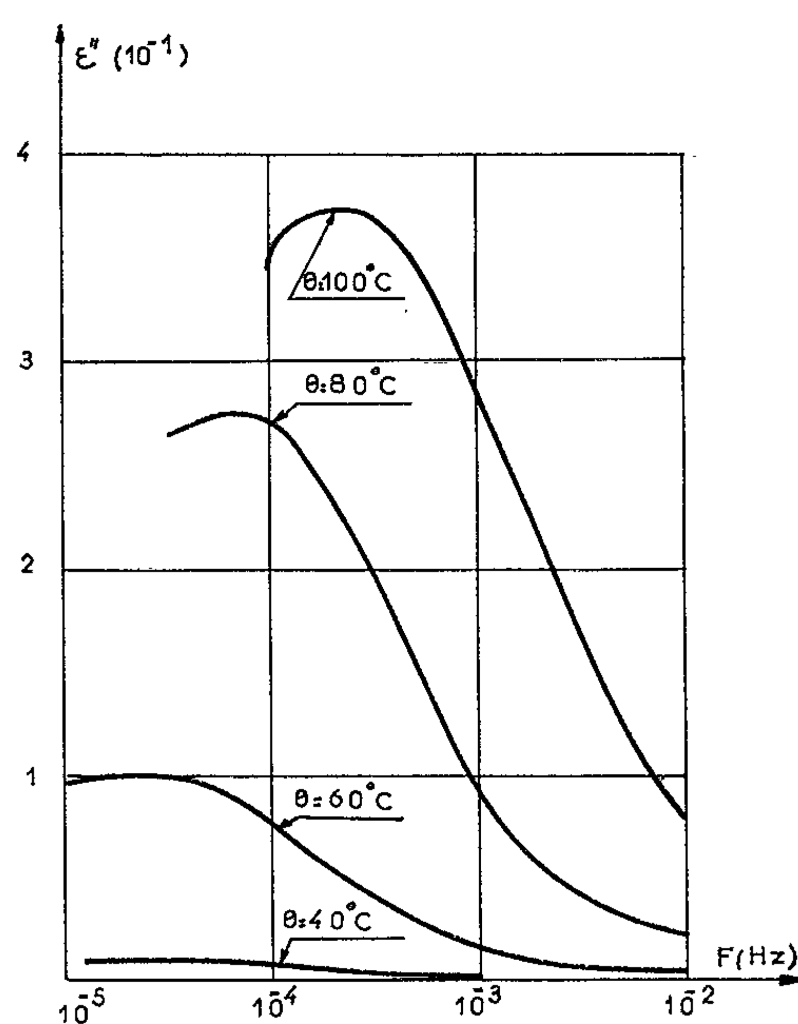


Fig. 2.

En effet, ce facteur de dissipation ε'', dans lequel n'est pas incluse la contribution d'une éventuelle conductivité en courant continu, est donné par

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{C_a}\int_0^{\infty} i(t)\sin\omega t\,dt, \tag{1}$$

expression dans laquelle ω est la pulsation correspondant à la fréquence f, C_a la capacité à vide du condensateur utilisé, $i(t)$ le courant « anormal » d'absorption au bout du temps t après l'application d'un échelon de tension unité aux bornes du diélectrique.

La solution de l'équation (1) a été établie par Hamon [4] dans un cas particulier et généralisée par Williams [[5], [6]]. Selon ces auteurs, le facteur de dissipation ε'' à la fréquence f se relie au courant d'absorption mesuré au bout du temps

$$t = \frac{0,63}{2\pi f}$$

par l'équation

(2) $$\varepsilon'' = \frac{i\left(t = \frac{0,63}{2\pi f}\right)}{2\pi f C_a} \simeq \frac{i\left(t = \frac{0,1}{f}\right)}{2\pi f C_a}.$$

Cette relation est valable si la courbe $i = f(t)$ tracée en doubles coordonnées logarithmiques a une pente $-\beta$ telle que

(3) $$0,1 < \beta \leq 1,2.$$

Résultats enregistrés sur le papier sec. — Les courbes de la figure 1 traduisent les résultats des mesures de courant « anormal » d'absorption (ou de courant de résorption) effectuées sur un papier sec (Voltam Bollore) de densité $d = 0,8$.

On remarque que les courbes correspondant aux températures de 40 et de 60°C conservent, tout au long de l'échelle des temps, une pente compatible avec l'utilisation de l'équation (2). Par contre, aux températures de 80 et de 100°C, la partie des courbes correspondant aux temps les plus longs n'entre pas dans le domaine de validité de cette équation.

En conséquence, la transposition $i(t) \rightarrow \varepsilon''(f)$ conduit au réseau quelque peu incomplet de la figure 2.

Cependant, les courbes ainsi obtenues mettent en évidence l'existence d'une dispersion assez étalée, dont la fréquence centrale se situe aux environs de 5.10^{-5} Hz à 80°C, et de 2.10^{-4} Hz à 100°C. Ces valeurs de fréquence critique sont très voisines de celles qu'on prévoit par le calcul à partir de la conductivité de la cellulose dans l'hypothèse d'un phénomène de type Maxwell-Wagner ([3]).

Il semble donc établi que le papier pour condensateur sec manifeste bien une dispersion d'hétérogénéité se situant à des fréquences extrêmement basses. Nous pensons pouvoir, dans l'avenir, apporter les indications supplémentaires sur les caractéristiques du phénomène enregistré, en particulier préciser la valeur de l'énergie d'activation et la valeur des paramètres de distribution.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) RIAUX et PETR, *Rev. gén. Électr.*, 71, n° 11, 1962, p. 487-489.
([2]) RIAUX, *Proc. of the 12th Colloque Ampère*, North Holland Publ. Co, Amsterdam, 1964, p. 412-419.
([3]) RIAUX, *Thèse*, Faculté des Sciences de Rennes, juillet 1965.
([4]) HAMON, *Proc. Inst. Electr. Eng.*, 99, Pt IV, Monograph n° 27, 1952.
([5]) WILLIAMS, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 1041-1044.
([6]) WILLIAMS, *Polymer*, 4, n° 1, 1963, p. 27-34.

(*Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne de la Faculté des Sciences*, 1, *quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

MAGNÉTISME. — *Étude de la mobilité des parois de Bloch par la méthode des échos de spin.* Note (*) de M. **Le Dang Khoi**, présentée par M. Louis de Broglie.

On applique la méthode des impulsions à l'étude de la mobilité des parois de Bloch dans le fer en fonction du diamètre des grains et dans les grenats en fonction de la température. L'accord avec la théorie est satisfaisant.

Généralités. — Considérons une paroi à 180° soumise à un faible champ magnétique H parallèle à la direction de l'aimantation spontanée. La pression magnétique s'exerçant sur la surface de la paroi est équilibrée

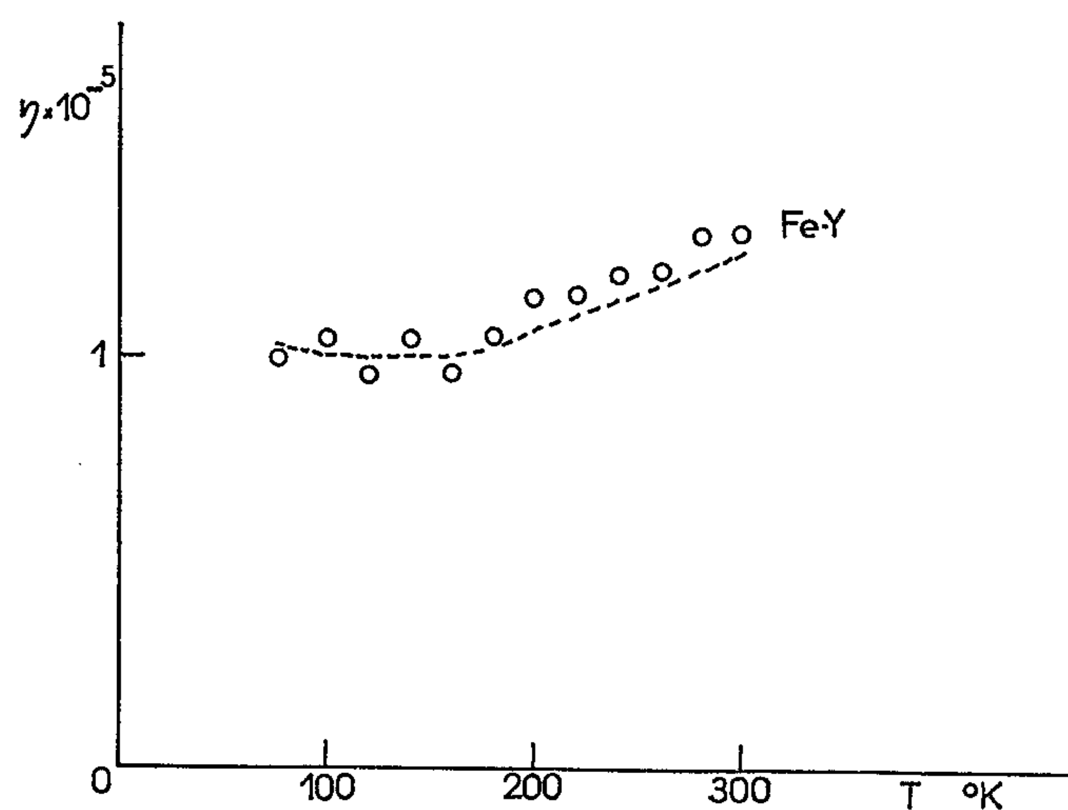


Fig. 1.

par la pression de rappel $-\alpha x$ et par la pression provenant du champ démagnétisant :

$$2 M_s H = \alpha x + 2 M_s N M,$$

où M_s est l'aimantation spontanée, α la constante de rappel de la paroi, N le facteur démagnétisant, M l'aimantation induite et x le déplacement de la paroi. Cette relation peut s'écrire

$$2 M_s H = \alpha x + 4 M_s^2 N S_v x,$$

S_v désignant la surface de paroi par unité de volume. On définira ici la mobilité de la paroi u par

$$u = \frac{\partial x}{\partial H}, \tag{1}$$

ce qui donne l'expression suivante de u dans le cas général :

$$u = \frac{2 M_s}{\alpha + 4 N S_v M_s^2}. \tag{2}$$

La constante α provient des inclusions non magnétiques et des tensions internes. Habituellement les substances étudiées sont très pures et ce terme est négligeable devant le terme démagnétisant et l'expression précédente se réduit à

$$u = \frac{1}{2\,\mathrm{N}S_p M_s}.$$

Si les grains sont assez gros et possèdent plusieurs parois, S_p est sensiblement égal à l'inverse de la largeur des domaines *d*. En exprimant [1] *d* en

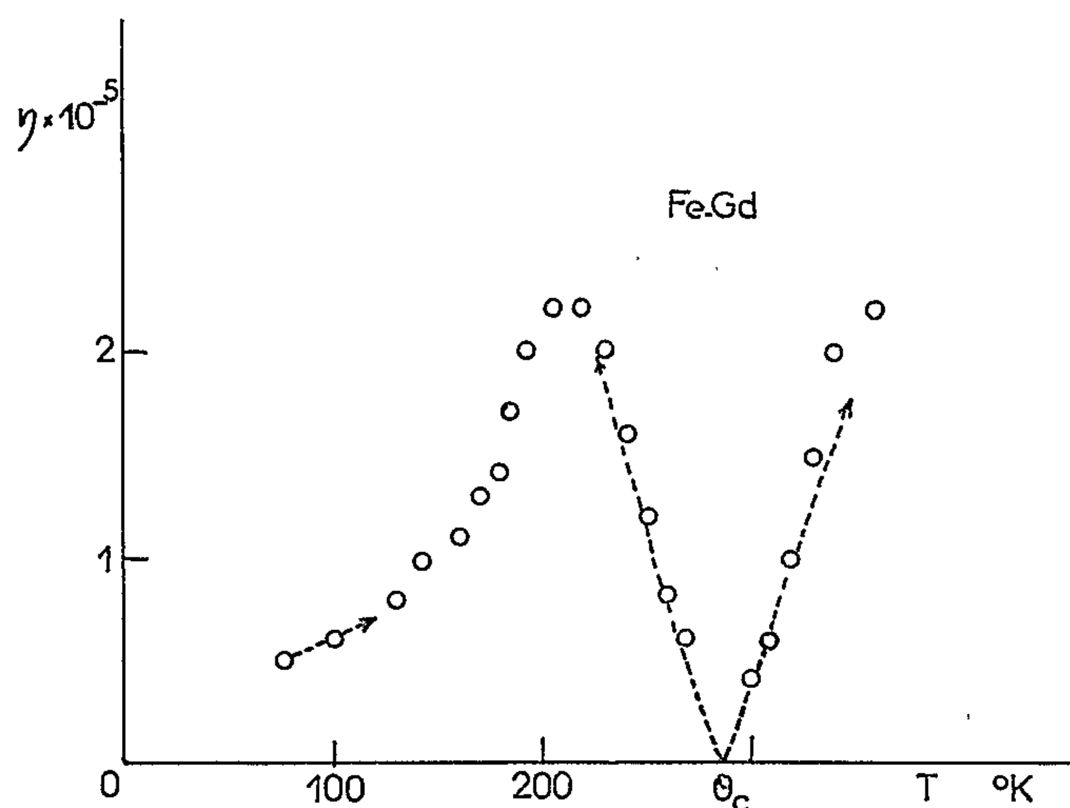


Fig. 2.

fonction de l'aimantation spontanée, de la constante d'anisotropie K_1 et du rayon R du grain, on trouve

$$(3) \qquad u = \left(\frac{AR^2}{36\,N^4}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{K_1^{\frac{1}{4}}}{M_s^2},$$

où A est la constante d'échange; *u* varie en fonction de la température comme $K_1^{1/4}/M_s^2$.

Considérons maintenant le cas où les inclusions jouent un rôle notable et où le terme αx est prépondérant. C'est ce qui se produit toujours à l'approche du point de compensation, où l'aimantation spontanée totale s'annule, et en général quand la substance contient beaucoup d'impuretés non magnétiques. L'expression de *u* s'écrit alors en première approximation

$$(4) \qquad u = \frac{2M_s}{\alpha}.$$

Par ailleurs, suivant la relation (1), *u* est une quantité proportionnelle à Δx et par conséquent au facteur d'amplification η dans le domaine de fréquence utilisé [*cf.* par exemple (2)]. Or la méthode des échos de spin [3] permet de déterminer η à partir de la mesure du champ radiofréquence H_x.

Pour une impulsion de 90° de durée t on peut en effet calculer à partir de la référence (3) :

$$\eta = \frac{1}{2\nu t}\frac{H_n}{H_r},$$

où H_n est le champ interne et ν la fréquence de résonance nucléaire.

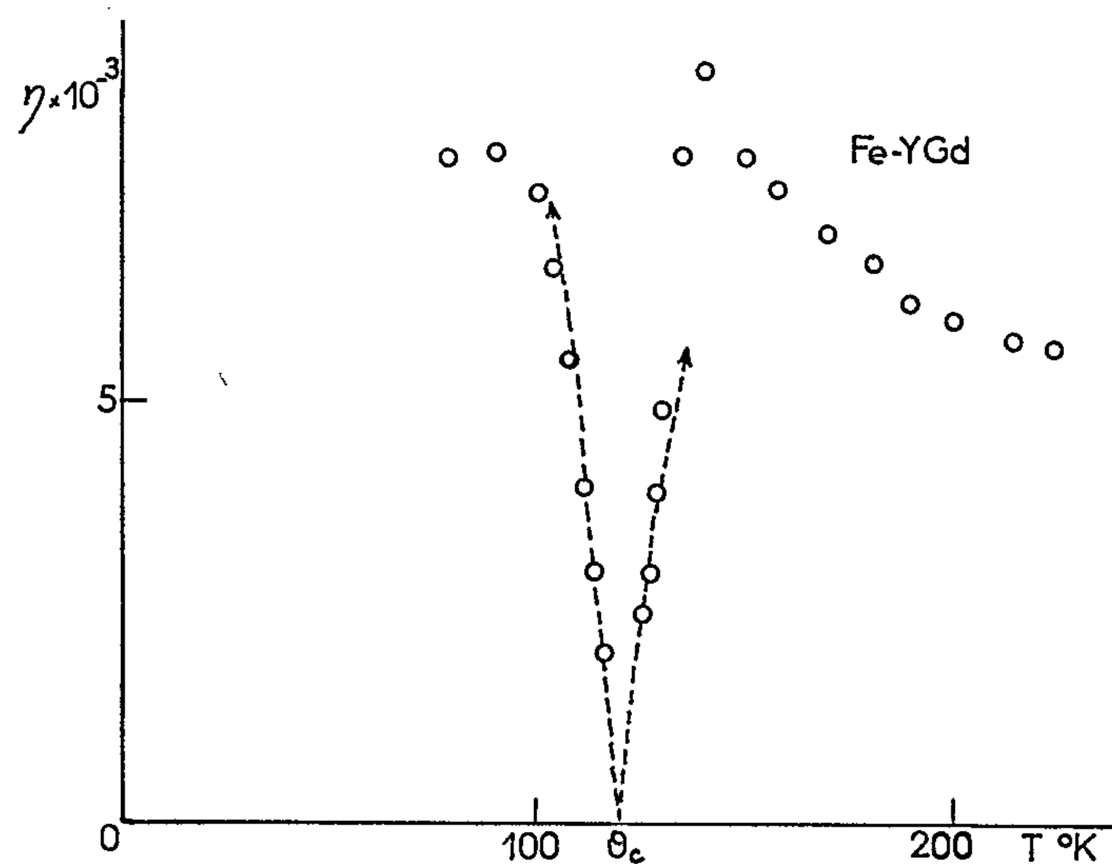


Fig. 3.

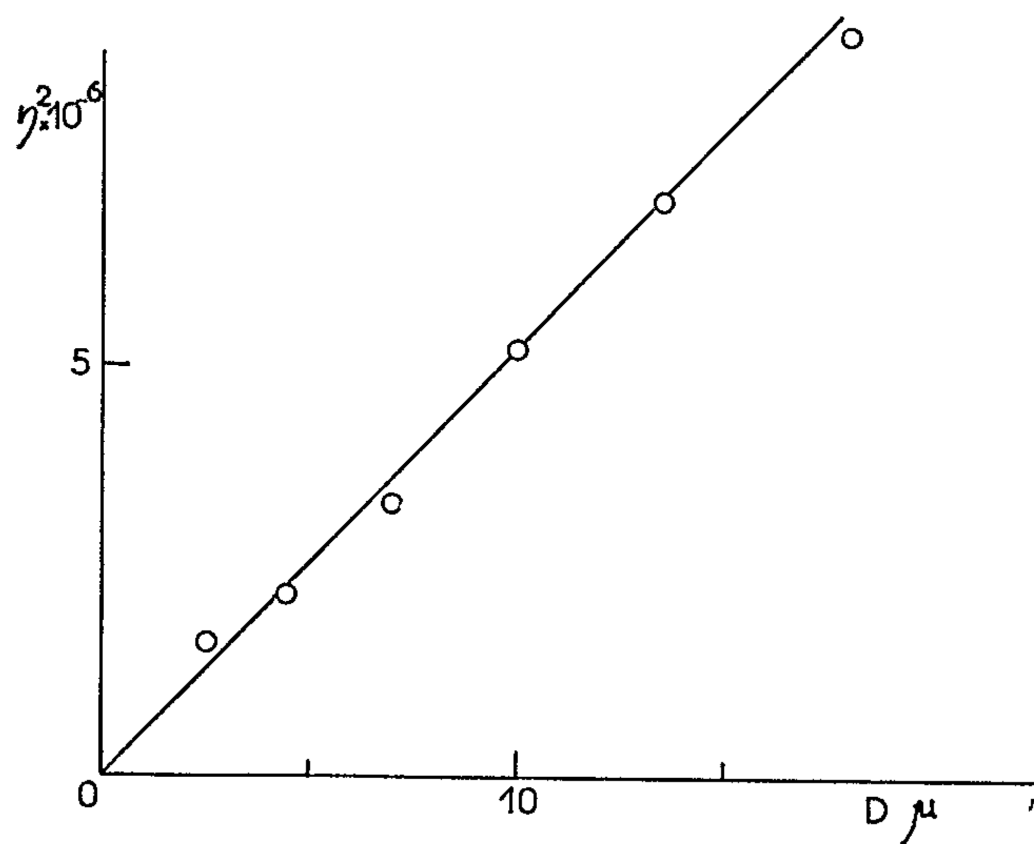


Fig. 4.

Résultats expérimentaux et interprétation. — Nous avons mesuré le facteur d'amplification η dans les grenats et dans le fer naturel en poudre. Il y a une distribution de η dans la paroi, et nous sommes placés dans des conditions où il est facile de montrer que c'est η maximal qui est mesuré. Le tracé des courbes théoriques $\eta(T)$ a été fait à partir des valeurs expérimentales de M_s et de K_1 tirées de références [(1), (5), (6)].

La variation thermique de $\eta(T)$ dans le grenat Fe-Y est lente et monotone (*fig.* 1), et l'on est dans le cas où c'est l'expression (3) qui fournit η, proportionnel à u. Pour les grenats Fe-Gd et Fe-(Y Gd) l'expression (3) s'applique encore lorsqu'on est loin du point de compensation θ_c; mais c'est l'expression (4) qui est valide au voisinage immédiat de θ_c et qui est simple puisque α varie peu. On voit que la courbe $\eta(T)$ doit bien passer par un maximum quand M_s varie de zéro à une grande valeur (*fig.* 2 et 3).

On déduit de l'expression (3) que η varie comme $R^{1/2}$. Nous avons mesuré η pour une poudre de fer très pur (α petit) en fonction du diamètre des grains. L'accord avec la prévision théorique est remarquable étant donné que le diamètre n'est défini que par sa valeur moyenne (*fig.* 4).

Remarquons que le facteur η est beaucoup plus grand pour les grenats que pour le fer. Puisque η est proportionnel à u, l'expression (3) permet de rendre compte de cette différence : l'aimantation spontanée M_s dans le fer est bien supérieure à celle des grenats.

Conclusion. — La technique des échos de spin permet de mesurer commodément la mobilité des parois de Bloch, paramètre difficilement accessible par des méthodes directes. Malheureusement la précision est encore limitée par la faiblesse du signal. Ainsi jusqu'à présent on ne peut pas mesurer la mobilité des parois dans les grenats polycristallins massifs où le signal est à peine visible.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) J. N. AUBRUN, *Thèse*, Paris, 1964; Rapport C. E. A. n° 2597, 1964.
(2) A. M. PORTIS et A. C. GOSSARD, *J. Appl. Phys.*, Suppl. 31, 1960, p. 205 S.
(3) E. L. HAHN, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 580.
(4) R. PANTHENET, *Thèse*, Grenoble, 1957.
(5) J.-F. DILLON, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 759.
(6) G. P. RODRIGUE, H. MEYER et R. V. JONES, *J. Appl. Phys.*, Suppl. 31, 1960, p. 376 S.

(*Institut d'Électronique*, Bâtiment 220,
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

MAGNÉTISME. — *Étude de l'anisotropie magnétocristalline de l'alliage* Ni_3Mn. Note (*) de MM. **André Blanchard** et **Vasile Tutovan**, transmise par M. Louis Néel.

Mesure des constantes d'anisotropie d'un alliage Ni_3Mn pour trois états d'ordre différents à température ambiante et à 77°K. L'anisotropie reste relativement faible dans l'état ordonné, et négligeable dans l'état partiellement ou totalement désordonné.

Introduction. — Les alliages de nickel et manganèse, de composition voisine de 25 % atomique de manganèse, cristallisent dans le système cubique à faces centrées, et, au-dessous d'une température critique d'ordre voisine de 480°C, une surstructure s'établit, du type Cu_3Au, sans modification du paramètre cristallin.

Selon l'état d'ordre de la substance, on observe des propriétés magnétiques très différentes. Alors que l'alliage ordonné a un comportement ferromagnétique avec une aimantation à saturation relativement grande, $4\pi J$, étant voisin de 10 000 G à température ambiante, l'alliage désordonné ou partiellement ordonné possède simultanément des caractères ferro et antiferromagnétiques, surtout observables à basse température. L'aimantation de l'alliage désordonné qui a été l'objet d'importants travaux [(1), (2), (3)] est caractérisé par l'absence de saturation dans les champs forts (10^5 Oe). Une anisotropie magnétocristalline importante pourrait être rendue responsable de cet effet. Or il n'existe pas, à notre connaissance, de mesure directe de l'énergie d'anisotropie de cette substance. Les seuls résultats concernant l'anisotropie ont été obtenus à partir de la mesure de l'aimantation suivant différentes directions d'un monocristal. Hahn et Kneller (4) signalent que l'alliage complètement ordonné a une constante d'anisotropie inférieure à 10^5 ergs/cm^3 à température ambiante et Volkenstein (5) trouve que l'alliage désordonné admet les axes ternaires comme directions de facile aimantation aux basses températures (4-77°K). Dans le cadre d'une étude d'ensemble de l'alliage Ni_3Mn (7), il nous a paru intéressant de procéder à des mesures directes de l'anisotropie.

Méthode expérimentale. — Un échantillon monocristallin, taillé en forme de sphère et suspendu dans un champ magnétique uniforme horizontal est soumis à un couple d'anisotropie magnétocristalline dont on mesure le moment à l'aide d'une balance de torsion.

Notre cristal, de composition 75,8 % Ni et 23,9 % Mn (atomique) avait un diamètre de 5,24 mm et ses écarts par rapport à une sphère parfaite ne dépassaient pas quelques microns. Nous lui avons fait subir trois traitements thermiques successifs pour obtenir trois états d'ordre distincts. Dans chaque cas, nous avons déterminé par diffraction de neutrons le paramètre d'ordre à longue distance S tel qu'il a été défini par Bragg

et Williams (5). Nos mesures se rapportent à l'état complètement ordonné ($S = 1$), complètement désordonné ($S = 0$), et partiellement ordonné ($S = 0{,}26$).

L'énergie magnétocristalline peut être exprimée en fonction des cosinus directeurs α_i de l'aimantation par rapport aux axes quaternaires du cristal pris comme axes de référence suivant un développement de la forme

$$E = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2,$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie, habituellement rapportées à l'unité de volume de la substance. Supposons le champ appliqué assez intense pour que l'échantillon soit monodomaine. Si son aimantation $\vec{J}_s$ est située dans un plan de symétrie du cristal (6), soit un plan (100) ou un plan (110) par exemple, et fait l'angle θ avec une direction cristallographique de référence, l'énergie E s'exprime facilement en fonction de θ, et l'échantillon se trouve soumis de la part du champ à un couple de moment

$$L = + \frac{dE}{d\theta}.$$

On ne mesure malheureusement pas directement l'angle θ, mais seulement l'angle φ que fait le champ appliqué avec la direction de référence. En choisissant comme origine la direction $\langle 001 \rangle$ du cristal on obtient alors les expressions suivantes du couple d'anisotropie :

$$L_{100} = \frac{K_1}{2} \sin 4\varphi - \frac{K_1^2}{2 H J_s} \sin 8\varphi,$$

$$L_{110} = \left(\frac{K_1}{4} + \frac{K_2}{64} + \frac{3 K_1^2}{32 H J_s}\right) \sin 2\varphi + \left(\frac{3 K_1}{8} + \frac{K_2}{16} - \frac{K_1^2}{16 H J_s}\right) \sin 4\varphi - \left(\frac{3 K_2}{64} + \frac{9 K_1^2}{32 H J_s}\right) \sin 6\varphi,$$

où $\vec{H}$ est le champ appliqué à l'échantillon. Les termes correctifs en K_1^2/HJ_s résultent de l'écart entre φ et θ.

Pour des valeurs de φ croissantes de 10 en 10°, nous avons mesuré les couples L_{100}, L_{110} et L_{111}, à deux températures différentes, à température ambiante dans un champ extérieur de 10 000 Oe et à 77°K dans un champ de 6 300 Oe suffisant dans tous les cas pour saturer la composante ferromagnétique de l'échantillon. Les courbes expérimentales obtenues dans chaque plan cristallographique ont été analysées en séries de Fourier et les coefficients des développements identifiés aux expressions théoriques correspondantes. L'obtention des constantes K_1 et K_2 se ramène ainsi à la résolution d'un système surabondant d'équations.

Résultats. — Dans l'état complètement ordonné, l'anisotropie magnétocristalline reste faible. A 295°K nous avons obtenu

$$K_1 = + (3{,}3 \pm 0{,}3) \cdot 10^4 \text{ ergs/cm}^3 \text{ et } - 8 \cdot 10^3 \text{ ergs/cm}^3 < K_2 < - 6 \cdot 10^3 \text{ ergs/cm}^3$$

et à 77°K :

$$K_1 = + (5,0 \pm 0,5) . 10^4 \text{ ergs/cm}^3.$$

Dans l'état partiellement ordonné (S = 0,26) comme dans l'état désordonné, l'anisotropie reste négligeable, aussi bien à température ambiante qu'à 77°K. Les couples L(φ) mesurés sont très faibles et ne traduisent nullement les symétries du cristal. On peut les attribuer à une anisotropie de forme parasite, de l'ordre de quelques centaines d'ergs par centimètre cube qui masque complètement celle du cristal. Dans ces conditions, K_1 atteint au plus quelques centaines d'ergs par centimètre cube. Les couples parasites limitent dans tous les cas la précision des mesures.

Discussion. — Pour l'état ordonné nous confirmons et précisons le résultat de Kahn et Kneller ([1]). On remarque que la variation thermique de K_1 ne dépasse pas 40 % entre la température ambiante et 77°K, ce qui est bien peu en comparaison du nickel où K_1 passe de -5.10^4 à -65.10^4 ergs/cm³ dans le même intervalle de température.

Nous sommes en désaccord par contre avec le seul résultat précédemment publié sur l'état désordonné ([4]). L'anisotropie magnétocristalline ne peut jamais être rendue responsable de l'absence de saturation de l'aimantation dans les champs magnétiques élevés. Nous avons d'ailleurs confirmé ce point en traçant les courbes d'aimantation pour différentes orientations du cristal. Aux erreurs d'expériences près (environ 1 %), la substance se comporte bien comme isotrope.

Enfin se pose, à propos de cet alliage, l'importante question de savoir comment l'ordre à grande distance s'établit dans un solide. On pourrait imaginer que des groupes d'atomes privilégiés donnent naissance à de petites régions complètement ordonnées, lesquelles grandiraient ensuite aux dépens d'une matrice quasiment désordonnée. Dans un tel schéma le paramètre d'ordre S serait en relation directe avec le volume occupé par les noyaux ordonnés. Et l'on pourrait s'attendre à observer une énergie d'anisotropie dans l'état S = 0,26, intermédiaire entre les anisotropies des états S = 0 et S = 1, ce qui assurerait alors K_1 parfaitement mesurable. Le fait qu'il n'en soit rien, s'oppose à une interprétation aussi simple de la cinétique d'établissement de l'ordre.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) R. Hahn et E. Kneller, *Z. Metallkde*, 49, 1958, p. 426 et *Z. Physik*, 152, 1958, p. 574.
([2]) J. S. Kouvel, C. D. Graham Jr. et J. S. Jacobs, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 198.
([3]) A. V. Doroshchenko, *Fiz. Metal. Metalloved*, 15, 1963, p. 936.
([4]) N. V. Volkenstein et M. I. Turkinskaia, *J. Exp. Theor. Phys. S. S. S. R.*, 38, 1960, p. 270.
([5]) W. L. Bragg et E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 145, 1934, p. 699.
([6]) R. R. Birss et P. M. Wallis, *Proc. on intern. conf. on Magnetism*, Nottingham, septembre 1964, p. 744.
([7]) V. Tutovan, *Thèse Doctorat d'État*, Université de Grenoble, juin 1965.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Émission électronique secondaire du fer sous bombardement d'ions* A^+ *d'énergie moyenne.* Note (*) de M. **Bernard Fagot**, Mme **Nicole Colombie** et M. **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Des mesures effectuées à partir des trois faces (100) (110) et (111) du fer pour les diverses directions du faisceau d'ions permettent d'obtenir les valeurs du coefficient d'émission γ_0 sous incidence normale pour les principales directions.
Dans le domaine d'énergie exploré (10-100 keV), cette étude confirme, pour un réseau C. C., les résultats obtenus pour le cuivre (C. F. C.) sur l'importance du rôle joué par l'opacité du réseau cristallin pour le faisceau d'ions incident : γ_0 augmente avec l'opacité du réseau sans qu'il y ait une relation simple de proportionnalité.

Introduction. — Les images obtenues en microscopie électronique par émission secondaire montrent que le coefficient d'émission du fer présente, comme celui d'autres métaux ([1]), des variations avec l'orientation du faisceau incident. Une étude qualitative effectuée à l'aide de ce microscope a permis de relier ces variations à la transparence du réseau cristallin ([2]).

Nous avons mesuré ces coefficients dans le domaine d'énergie 10-100 keV à l'aide de l'accélérateur d'ions décrit dans ([1]), déjà utilisé pour le cuivre ([3]). Afin d'*enregistrer de manière continue* la variation de γ_i avec l'angle d'incidence, un nouveau porte-objet a été étudié. Il permet en outre de *modifier de l'extérieur,* sans rompre le vide, *l'azimuth du plan d'incidence* qui peut ainsi être choisi à volonté. Les figures 1 et 2 (*a*, *c*) montrent quelques enregistrements.

Résultats. — 1. Ces enregistrements s'interprètent en considérant deux types de variation distincts : d'abord une croissance continue du coefficient d'émission γ_i avec l'angle d'incidence i, de la forme $\gamma_i = \gamma_0/\cos i$; ensuite, des variations liées à l'opacité du réseau cristallin pour la direction du faisceau d'ions. Pour la figure 1, le minimum central correspond à la direction [100]; les minimums les plus importants ($i = 46°5$ et $i = 32°3$) aux directions [331] et [531]. Enfin des minimums moins marqués correspondent respectivement aux directions [321] ($i = 57°7$), [731] ($i = 24°3$) et [931] ($i = 19°4$, très peu marqué).

2. L'ensemble des résultats obtenus sur trois cibles de fer α, d'orientations respectives (100), (110), (111) et pour divers plans d'incidence permet de tracer les familles de courbes de la figure 3 qui donne les valeurs de γ_0 pour diverses directions du faisceau d'ions en fonction de leur vitesse ou de leur énergie.

Les courbes en trait plein ou discontinu donnent la valeur de $\gamma_0 = \gamma_i \cos i$ pour quelques directions du faisceau d'ions normales aux plans (h, k, l). Les courbes en trait plein correspondent aux directions pour lesquelles la

mesure de γ_0 a pu être faite soit sous incidence normale, soit à partir d'une incidence oblique. Les résultats concordent bien, à la précision des mesures (5 % environ). Les courbes en trait discontinu ont été obtenues à partir de mesures sous incidence oblique.

Enfin, les courbes en trait mixte représentent les valeurs maximales de γ_0 pour les directions du faisceau d'ions normales aux plans des zones [211] et [310]; deux courbes analogues auraient dû être tracées pour les zones [110]

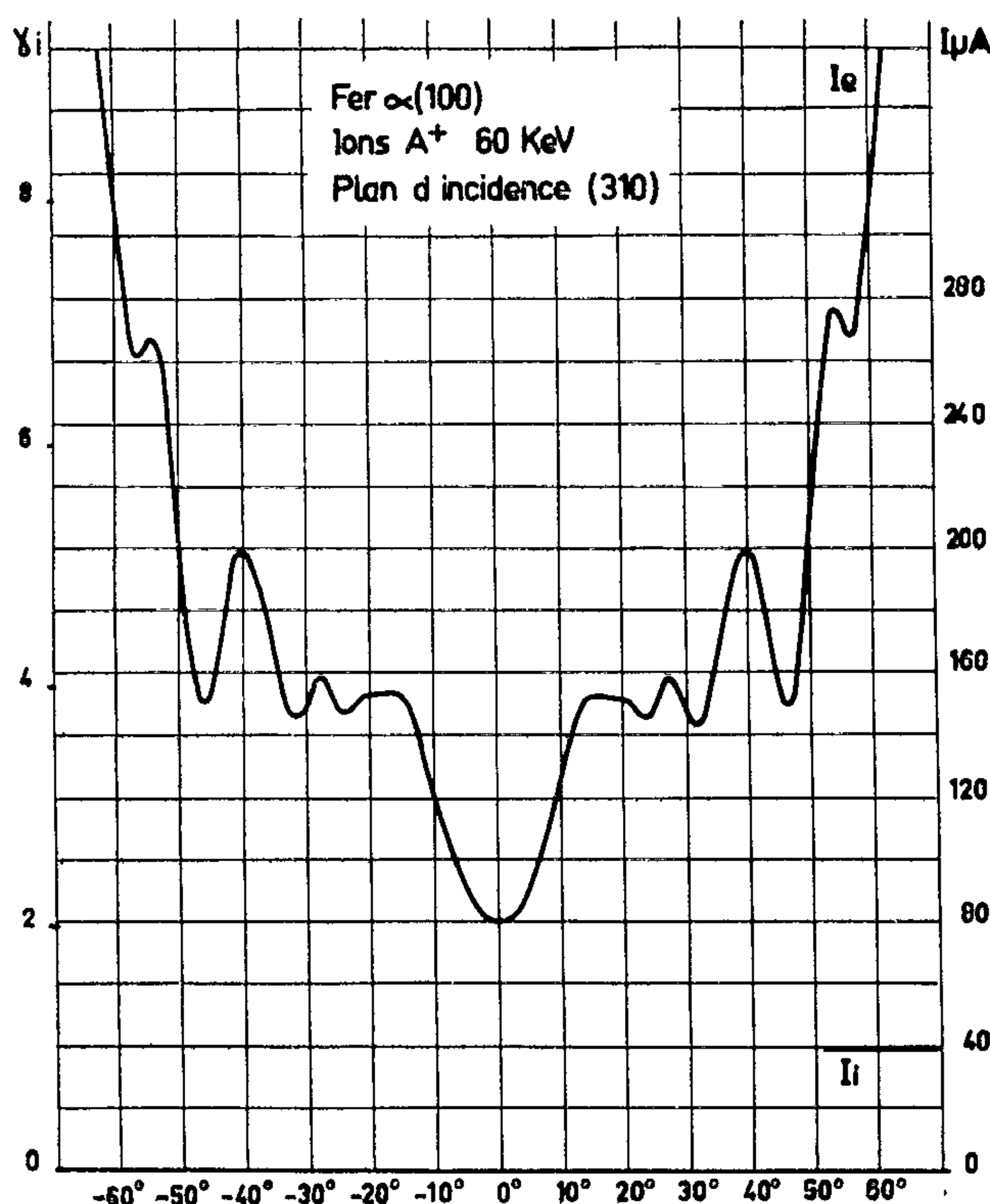


Fig. 1.

et [100]; elles se situent respectivement au niveau des courbes relatives aux plans (210) et (531) et seraient pratiquement confondues avec elles.

Remarques. — 1. Le classement des directions h, k, l par valeurs croissantes de γ_0 reste le même dans tout le domaine d'énergie étudié; les taux d'émission les plus faibles correspondent toujours aux directions de grande transparence (de faible opacité) d'un réseau C. C. [(111), (100), (110), (311), (331), etc.] ([5]).

2. Sur tous les plans appartenant à une même zone $[u, v, w]$ les atomes du réseau se projettent suivant des rangées d'équidistance

$$\lambda[u, v, w] = \frac{a}{n'\sqrt{u_2 + v^2 + w^2}} = \frac{a}{n'\sqrt{\Sigma'}}$$

($n' = 1$ si Σ' est pair; $n' = 2$ si Σ' est impair).

Les valeurs maximales de l'opacité du réseau pour les directions du faisceau d'ions normales aux plans des zones $[u, v, w]$ sont d'autant plus grandes que $\lambda[u, v, w]$ est plus petit. On obtient l'ordre de succession [110], [100], [211], [310], [111], etc. C'est bien l'ordre que présentent les valeurs maximales de γ_0 (en trait mixte sur la figure 3).

3. Les courbes de la figure 3 permettent de préciser l'influence de l'énergie ou de la vitesse de l'ion incident sur l'importance de « l'anisotropie »

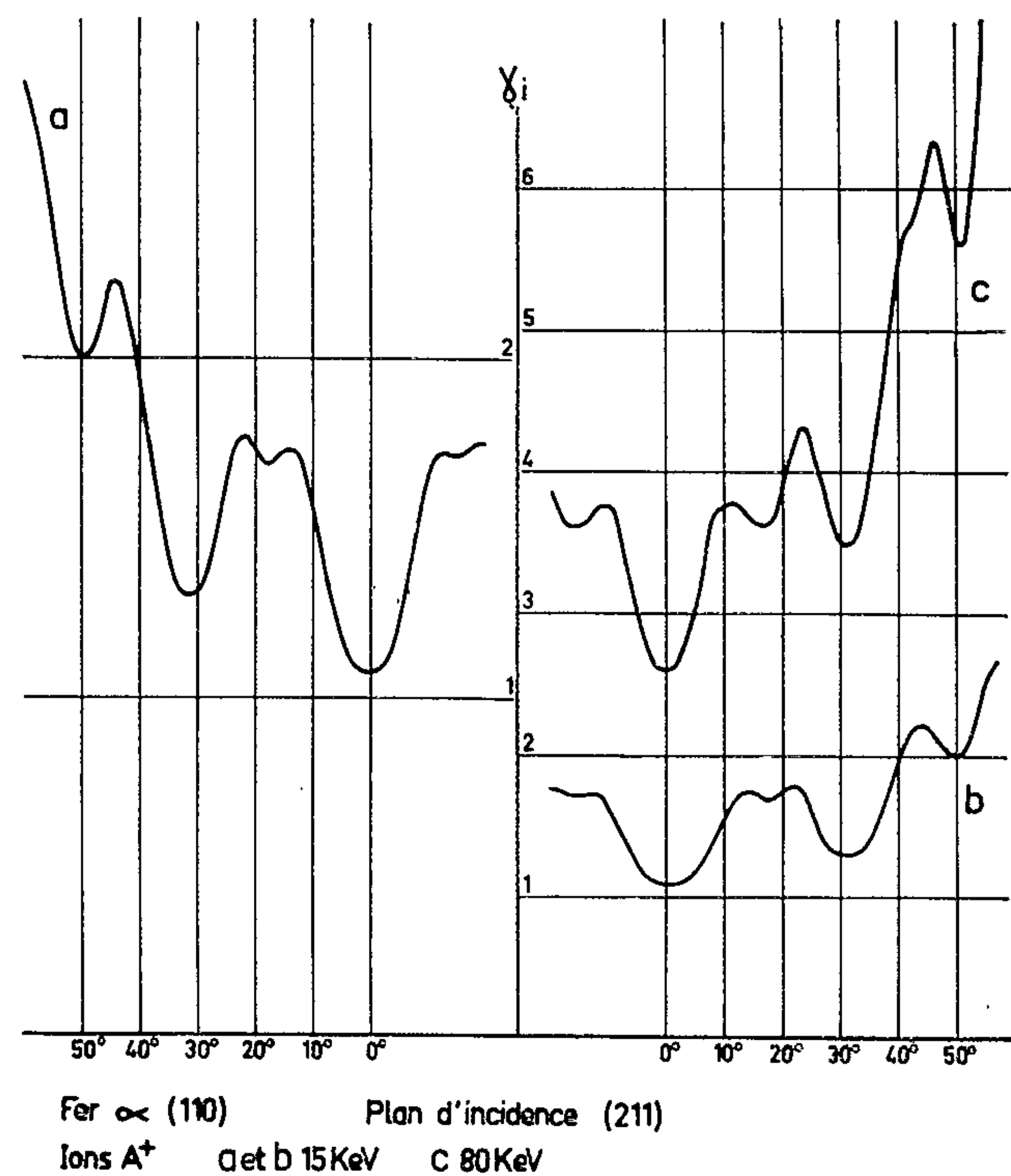


Fig. 2.

observée, qu'on peut caractériser par γ_0/γ'_0 correspondant à deux directions normales aux plans d'indice (h, k, l) et (h', k', l'). Nous avons calculé quelques-uns de ces rapports qu'il est intéressant de comparer à celui des densités atomiques projetées correspondantes.

$\frac{(h, k, l)}{(h', k', l')}$.		$\frac{(100)}{(111)}$.	$\frac{(110)}{(111)}$.	$\frac{(113)}{(111)}$.	$\frac{(331)}{(111)}$.	$\frac{(110)}{(100)}$.
$\frac{\delta}{\delta'}$		1,15	1,6	1,9	2,5	1,4
$\frac{\gamma_0}{\gamma'_0}$	10 keV	1,18	1,42	1,52	1,72	1,16
	40 »	1,16	1,31	1,42	1,54	1,13
	80 »	1,11	1,22	1,32	1,4	1,1

On constate qu'il n'y a égalité entre les rapports γ_0/γ'_0 et δ/δ' que pour les deux directions de plus grande transparence et à basse énergie.

Les rapports γ_0/γ'_0 s'écartent ensuite de la valeur de δ/δ' d'autant plus que les indices et l'énergie augmentent.

Pour les directions de plus grande transparence, on constate donc une décroissance régulière de l'anisotropie ainsi évaluée lorsque l'énergie augmente à partir de 10 keV.

4. Enfin la comparaison directe d'enregistrements correspondant à des énergies différentes (*fig.* 2) met en évidence un autre aspect de l'influence

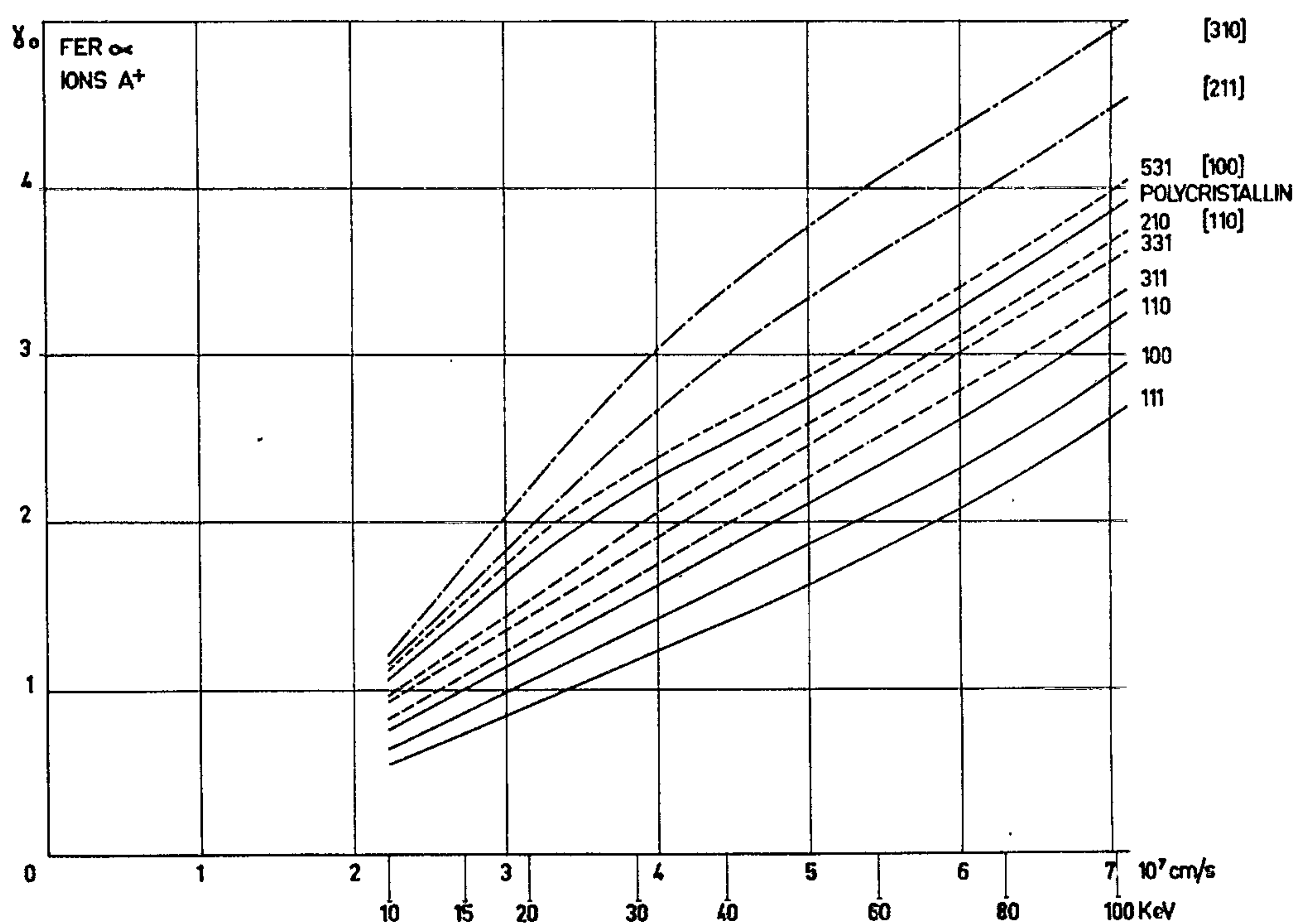


Fig. 3.

de l'énergie : à basse énergie, il y a élargissement des minimums pour les directions de grande transparence et disparition des minimums correspondant à des directions de moins grande transparence, qui cessent d'être résolus ([5]). Ces deux effets sont liés à la variation avec l'énergie du *diamètre de collision* associé aux atomes du réseau.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) C. Fert, N. Colombie, B. Fagot et Phan van Chuong, *C. R. Coll. Int. C. N. R. S. : Le bombardement ionique*, Paris, 1961, p. 67.

([2]) B. Fagot, N. Colombie et C. Fert, *Proc. 3e Europ. Conf. E. M.*, Prague, 1964, p. 111.

([3]) B. Fagot, N. Colombie et C. Fert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4670.

([4]) On comparera ces résultats à ceux obtenus pour le nickel par E. S. Mashkova et Molchanov, *Solid State*, 6, 1965, p. 2792.

([5]) Pour un tel réseau, la densité projetée $\delta(h, k, l)$ d'atomes sur le plan (h, k, l) : s'exprime par :

$$\delta(h, k, l) \times a^2 = n\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

($n = 1$ si h, k, l sont de même parité; $n = 2$ si h, k, l sont de parité mixte).

(*Laboratoire de Physique du Solide, Toulouse, Haute-Garonne.*)

DÉCHARGES DANS LES GAZ. — *Sur l'amorçage des décharges électriques de haute fréquence dans les gaz rares, en présence d'une induction magnétique longitudinale.* Note (*) de MM. **Jean Bacri, Pierre Benoit-Cattin, Daniel Blanc, René Dagnac** et **Jean Ferre**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le couplage étant capacitif, on établit, en fonction de la pression (10^{-4} à 1 torr), le rôle que joue une induction magnétique uniforme, parallèle au champ électrique de haute fréquence (80 MHz). Le calcul théorique démontre l'importance des dimensions géométriques du tube à décharge.

L'influence d'une induction magnétique auxiliaire sur les décharges électriques de haute fréquence à couplage capacitif a fait l'objet de nombreuses recherches [(1), (2), (3)]. L'induction peut être transversale c'est-à-dire normale au champ électrique : les phénomènes sont bien connus [(4), (5), (6)] et les fréquences cyclotroniques, électroniques et ioniques ont été mises en évidence sans ambiguïté. L'induction peut être longitudinale, c'est-à-dire parallèle au champ électrique; ce cas a été très peu étudié, et c'est pourquoi nous lui avons consacré des recherches systématiques.

Le gaz (pression de 10^{-4} à 1 torr) est contenu dans un cylindre de pyrex. La décharge est allumée et entretenue par un champ électrique alternatif (80 MHz), établi entre deux disques plans et parallèles, extérieurs, de diamètre supérieur à celui du tube, au moyen d'un oscillateur (puissance de sortie de 150 W environ). L'induction magnétique B est produite par des bobines de Helmholtz, de même axe que le tube; B est uniforme dans un cylindre de 15 cm de longueur et 12 cm de diamètre.

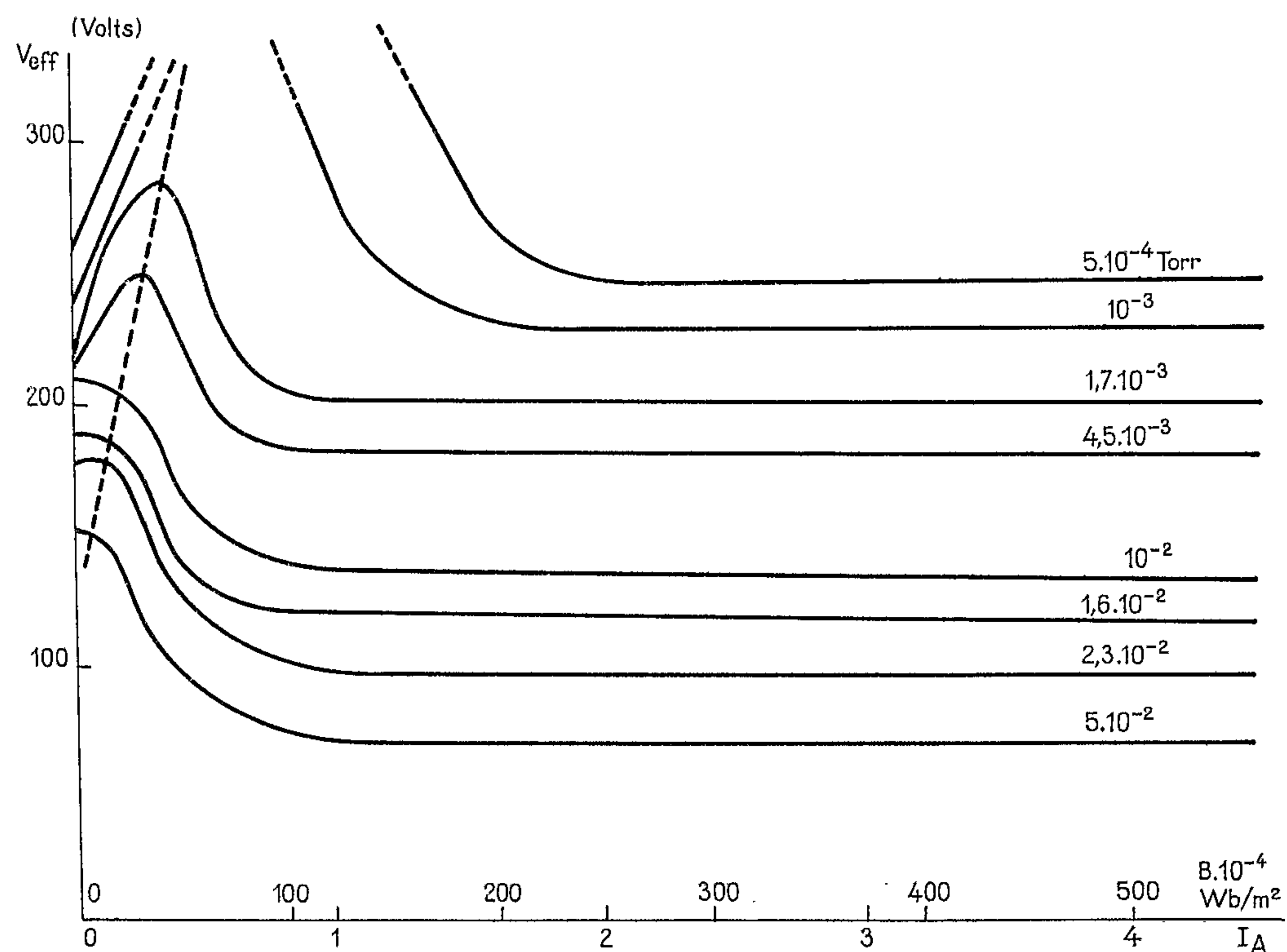
Résultats expérimentaux. — En présence d'une induction magnétique la luminosité de la décharge est augmentée pour certaines valeurs de B, la puissance rayonnée est multipliée par un facteur 1,5. La colonne lumineuse est d'autant plus resserrée selon l'axe que B est plus intense, même en présence de plasmoïdes, mais il est impossible d'obtenir des plasmoïdes lorsque B est supérieure à $0{,}9.10^{-2}$ Wb.m^{-2} (7). On trouvera sur la figure les formes de la courbe donnant la tension d'allumage V_{eff} en fonction de B, pour une pression P donnée, quelle que soit la nature du gaz; (I_A est l'intensité du courant dans les bobines d'Helmholtz). On distingue deux modes d'allumage :

a. $P > 5.10^{-3}$ torr : V_{eff} d'autant plus faible que l'induction magnétique est plus intense, tend vers une valeur limite très inférieure à la tension d'allumage en l'absence d'induction auxiliaire.

b. $P < 5.10^{-3}$ torr, V_{eff} passe par un maximum d'autant plus accusé que la pression est plus faible; comme précédemment, elle tend ensuite vers une valeur limite, inférieure à la tension d'allumage en l'absence d'induction pour les pressions supérieures à 10^{-3} torr, égale à cette tension, aux erreurs expérimentales près, au-dessous de 10^{-3} torr.

Aux faibles pressions, il peut se faire que le générateur cesse d'osciller, la puissance absorbée dans le plasma devenant trop importante; il est alors impossible de mesurer V_{eff} : les régions correspondantes des courbes sont représentées en pointillés.

Interprétation. — *a.* $P > 5.10^{-3}$ torr. Le bilan électronique explique bien la diminution de V_{eff} observée : l'induction magnétique diminue la diffusion latérale des électrons, donc les pertes par chocs électroniques contre les parois du tube. L'équilibre de la densité électronique est atteint pour des intensités plus faibles du champ électrique de haute fréquence.



b. $P < 5.10^{-3}$ torr. Les libres parcours moyens des particules du plasma sont supérieurs aux dimensions du tube à décharge. Notre calcul suppose que la théorie de Gill et von Engel ([8]) demeure valable en présence d'une induction magnétique; autrement dit, l'amorçage et l'entretien de la décharge sont basés sur le fait que l'électron « type » de vecteur vitesse et énergie moyennes, produit par émission secondaire depuis une paroi terminale du tube, vient frapper la paroi opposée au bout d'un temps égal à un multiple de la demi-période du champ H. F., avec une énergie cinétique supérieure au travail d'extraction de la paroi. C'est cette condition que nous avons mise en équation.

La vitesse radiale v_r de l'électron, (charge, masse m) émis depuis la paroi terminale, joue, en présence d'une induction magnétique B, un

rôle important, car elle définit le rayon $R = (m/e)(v_r/B)$ de l'hélice circulaire décrit par cet électron.

Si B est inférieure à une certaine valeur B_0, le rayon R peut être assez grand pour que l'électron, frappant la paroi latérale avant une demi-période, s'élimine avant d'avoir participé à l'amorçage de la décharge : l'allumage sera plus difficile qu'en l'absence d'induction.

Pour B supérieur à B_0, par contre, les hélices auront un rayon assez faible pour que les électrons soient maintenus dans l'espace de décharges durant un temps au moins égal à la demi-période : la tension d'amorçage diminue.

Un calcul simplifié de B_0 (qui correspond au point pour lequel la tension d'allumage avec le champ magnétique est identique à celle obtenue lorsque celui-ci est nul) :

$$\frac{2}{\omega_0}\left[x_0 v_{0y} - y_0 v_{0x} + R\sqrt{v_{0x}^2 + v_{0y}^2}\right] = R_0^2 - (x_0^2 + y_0^2),$$

OZ étant l'axe du cylindre, $\omega_0\,[= (e/m)\,B_0]$ la fréquence cyclotronique de l'électron, x_0 et y_0 ses coordonnées initiales moyennes, v_{0x}, v_{0y} les coordonnées moyennes de la vitesse radiale, R_0 le rayon de l'enceinte. On voit l'importance que jouent les dimensions géométriques de l'enceinte.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) J. S. Townsend et E. W. B. Gill, *Phil. Mag.*, 26, 1938, p. 290.
(2) S. C. Brown, *Handbuch der Physik*, 22, 1956.
(3) B. Lax, W. P. Allis et S. C. Brown, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 1297.
(4) A. E. Brown, *Phil. Mag.*, 29, 1940, p. 302.
(5) L. Feretti et P. Veronesi, *Il Nuovo Cimento*, 2, 1955, p. 639.
(6) K. A. Djerpetov, *Vest. Mosk. Univ. S. S. S. R.*, 1, 1958, p. 137.
(7) J. Bacri, P. Benoit-Cattin, D. Blanc, R. Dagnac et J. Ferre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1496.
(8) E. W. B. Gill et A. von Engel, *Proc. Roy. Soc. London*, 192 A, 1948, p. 446 et 197 A, 1949, p. 107.

(*Centre de Physique nucléaire,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur une interaction faisceau-plasma chaud en très basse fréquence.* Note (*) de M. **Henri Doucet**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

La théorie macroscopique à pression scalaire tenant compte des dérives des particules, permet de décrire l'interaction entre un faisceau d'électrons lents et un plasma chaud en très basse fréquence. Cette théorie semble expliquer les observations faites sur des décharges au césium dans plusieurs laboratoires.

En utilisant des théories macroscopiques partant d'une équation de Boltzmann sans terme de collisions, plusieurs auteurs ont prévu l'existence d'instabilités électrostatiques lorsque les vitesses de dérive des particules dépassent une vitesse critique liée aux températures et aux masses des électrons et des ions dans un plasma chaud (1).

L'utilisation d'une théorie macroscopique linéarisée à pression scalaire tenant compte des dérives des particules dans un plasma chaud permet de décrire le même phénomène par un formalisme présenté dans une Note précédente (2).

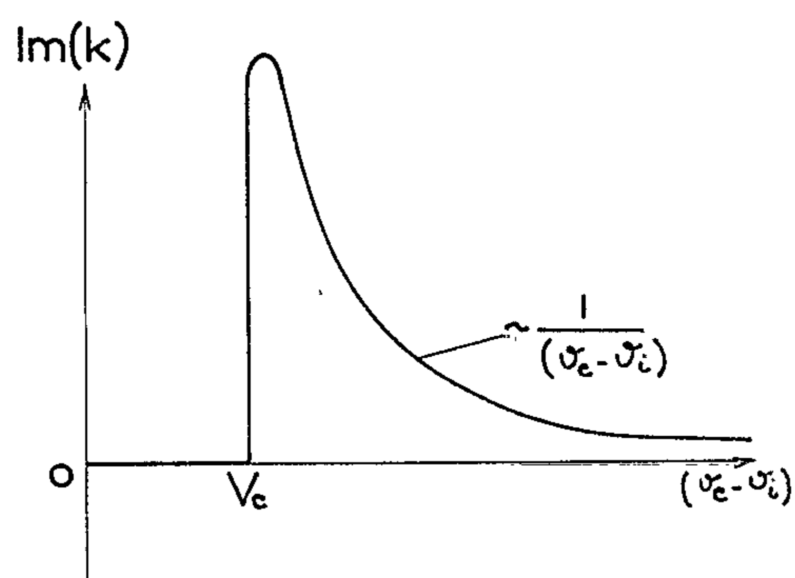


Fig. 1. — Variations du taux d'amplification avec la vitesse relative moyenne des ions et des électrons.

Il suffit dans cette théorie, de négliger les collisions sur les neutres et de conserver les vitesses de dérive moyenne des électrons et des ions v_e et v_i qui sont maintenant deux vitesses indépendantes.

Avec les notations de la Note (2), l'équation de dispersion prend la forme classique :

$$(E_1) \qquad 1 = \frac{\pi_e^2}{(\omega - kv_e)^2 - k^2 V_e^2} + \frac{\pi_i^2}{(\omega - kv_i)^2 - k^2 V_i^2},$$

où les fréquences réelles sont remplacées par les fréquences Doppler relatives aux électrons et aux ions.

La résolution de l'équation (E_1) dans une approximation basse fréquence conduit à résoudre le système des équations (E_3) et (E_4) de la Note ([2]) s'écrivant maintenant :

$$(E_3) \qquad (\alpha^2-\beta^2)[\langle v_e^2, v_i^2\rangle - V_s^2] - 2\alpha\omega\langle v_e, v_i\rangle + \omega^2 = 0;$$

$$(E_4) \qquad 2\alpha\beta[\langle v_e^2, v_i^2\rangle - V_s^2] - 2\beta\omega\langle v_e, v_i\rangle = 0.$$

Il existe deux solutions évidentes correspondant à une différence des vitesses de dérive des électrons et des ions inférieure ou supérieure à une vitesse critique v_c. Cette vitesse critique annule la vitesse de phase U des ondes pseudosonores dans un système de coordonnées se déplaçant avec la vitesse moyenne du plasma : $v_p = \langle v_e, v_i\rangle$

$$v_c^2 = \frac{(m_e+m_i)^2}{m_e m_i} V_s^2 = \frac{m_e+m_i}{m_e m_i}(m_e V_e^2 + m_i V_i^2).$$

Tant que la température des ions n'est pas très supérieure à la température des électrons, la vitesse critique est proche de la vitesse thermique des électrons.

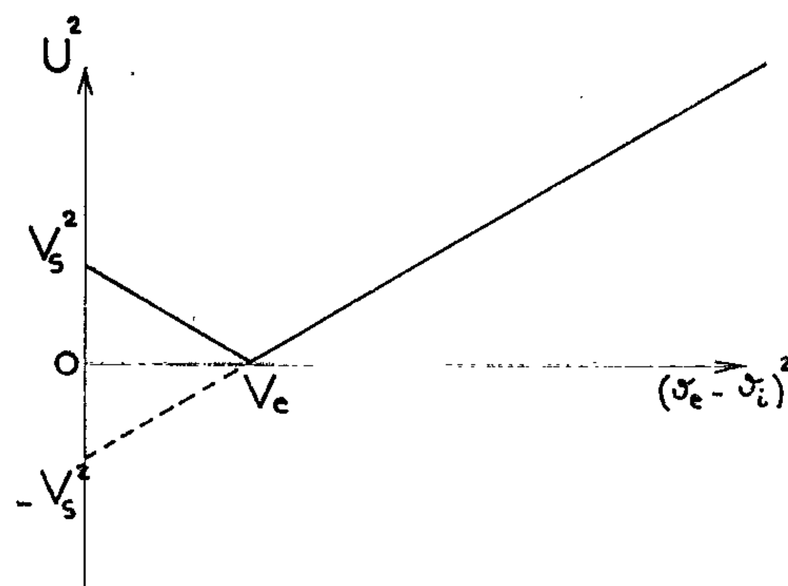


Fig. 2. — Variations de la vitesse des ondes ioniques avec la vitesse relative moyenne des ions et des électrons.

Pour une différence des vitesses de dérive inférieure à la vitesse critique v_c, il existe deux modes d'oscillations ioniques se déplaçant dans deux directions opposées, sans amortissement, avec deux vitesses égales :

$$U = \sqrt{V_s^2 - \frac{(m_e+m_i)^2}{m_e m_i}(v_e - v_i)^2},$$

dans un système de coordonnées se déplaçant avec la vitesse moyenne du plasma.

Lorsque la différence des vitesses de dérive est supérieure à la vitesse critique v_c, il existe deux modes d'oscillations ioniques se déplaçant dans le même sens avec la même vitesse de phase : $v_\varphi = v_p + (U^2/v_p)$, avec

$$U^2 = \left(\frac{m_e+m_i}{m_e m_i}\right)^2 (v_e - v_i)^2 - V_s^2.$$

L'un de ces modes est amorti, l'autre amplifié. Le taux d'amplification et d'amortissement dans l'espace est donné par la partie imaginaire de k :

$$I_m k = \pm \frac{\omega U}{v_p^2 + U^2}.$$

La solution $I_m k < 0$ conduit à une instabilité électrostatique. Cette interaction faisceau-plasma en basse fréquence est particulièrement efficace pour des vitesses de dérive de l'ordre de quelques fois la vitesse thermique des particules.

Par exemple, dans le cas d'un faisceau d'électrons traversant un nuage d'ions, le taux d'amplification $I_m k$ passe par un maximum pour une vitesse dirigée des électrons voisine mais supérieure à leur vitesse thermique comme l'indique la figure 1. Dans la plupart des décharges dans les gaz classiques, il existe des électrons dont les vitesses de dérive sont bien supérieures à la vitesse critique et l'instabilité ci-dessus participe probablement au bruit important observé dans ces décharges.

Dans des plasmas de césium du type de ceux produits dans une machine du type Q [(3), (4)], les vitesses de dérive des électrons dans les gaines sont inférieures à la vitesse critique dès que les émetteurs ont une température suffisante et l'instabilité ne doit pas apparaître (6). Par contre, dans le cas d'une forte injection de neutres, le champ électrique créé dans le plasma lorsqu'il passe un courant entre les émetteurs, produit une dérive des électrons conduisant à une instabilité électrostatique du type précédent, conformément aux observations de Rynn (7).

Dans ce même type de machine, lorsque la température des émetteurs est trop basse, il se produit une gaine d'ions (8) qui accélèrent les électrons et l'instabilité apparaît (5).

Enfin, lorsque les émetteurs sont dissymétriques, l'instabilité peut apparaître même pour un faible flux de neutres, car le potentiel plasma obtenu peut être légèrement supérieur à celui de la théorie (6).

En conclusion, l'ensemble des observations faites sur les décharges au césium paraît explicable par la théorie présentée ci-dessus.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) J. D. Jackson, *J. Nuclear Energy*, Part C, 1, 1960, p. 171; B. D. Fried et R. W. Gould, *Phys. Fluids*, 4, 1961, p. 139; O. Penrose, *Phys. Fluids*, 3, 1960, p. 258; I. Bernstein et R. Kulsrud, *Phys. Fluids*, 3, 1960, p. 937.

(2) H. Doucet et W. D. Jones, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3577.

(3) N. Rynn et N. d'Angelo, *Rev. Sc. Instr.*, 31, n° 12, 1960, p. 1326.

(4) N. d'Angelo, *Nuclear Fusion*, 3, 1963, p. 147.

(5) J. Y. Wada et R. C. Knechtli, *Proc. I. R. E.*, 49, 1961, n° 12, p. 1926.

(6) H. Doucet, *Phys. Lett.*, à paraître; *Conférence sur la Physique des milieux ionisés*, Société française de Physique, Toulouse, mai 1965.

(7) N. Rynn, *Phys. Fluids*, 5, 1962, p. 634.

(8) R. Le Bihan et D. Maugis, *Ann. Radioélectr.*, 80, 1965, p. 126.

(*École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres Raman et infrarouge de* $Ni(CO^{18})_4$. Note (*) de MM. **Gilles Bouquet** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les spectres de vibration de $Ni(CO^{18})_4$, Raman sur le liquide et infrarouge sur le gaz, ont permis, par comparaison avec ceux de $Ni(CO^{16})_4$, d'obtenir avec précision les déplacements isotopiques des fréquences. Un certain nombre de constantes de force en ont été déduites avec une bonne approximation.

$Ni(CO^{18})_4$ a été préparé par action de CO^{18}, provenant de la réduction de H_2O^{18} à 1000°C par le charbon, sur du nickel pulvérulent à la température ordinaire. Le produit final examiné en diffusion Raman et absorption infrarouge est un mélange de 80 % de $Ni(CO^{18})_4$ et 20 % de $Ni(CO^{18})_3(CO^{16})$.

Les bandes observées sur le liquide en Raman (excitation par l'arc au mercure) ont les fréquences, en cm^{-1} : 71 ± 2, TF, large, $d : \nu_4$ et ν_8; 362 ± 1, TF, P : ν_2; 415 ± 1, tf, $d : \nu_7$; 457 ± 1, F, $d : \nu_3$ et ν_6; 535 ± 2, tf, P : $\nu_6 + \nu_8$; 592 ± 1, m, P : $2\nu_9$; 1989 ± 2, TF, large : ν_5; 2080 ± 1, m, P : ν_1.

Trois bandes de vibration fondamentales ont été observées en infrarouge (résolution du spectrographe 0,3 cm^{-1}) sur le gaz à : $417,4 \pm 0,2$; $454,2 \pm 0,2$; $2010,6 \pm 0,1$ cm^{-1}.

L'écart ν_1(gaz)-ν_1(liquide) = 4 cm^{-1}, observé [(10), (11)] sur $Ni(CO^{16})_4$, permet d'obtenir ν_1(gaz) de $Ni(CO^{18})_4$, soit 2 084 cm^{-1}. Cette valeur est confirmée et précisée par l'excellent accord observé entre les constantes d'anharmonicité X_{15} et X_{55} de $Ni(CO^{16})_4$ et $Ni(CO^{18})_4$ qu'on peut obtenir (2) à partir de leurs bandes de combinaison $\nu_1 + \nu_5$ et de leurs bandes harmoniques $2\nu_5$.

La fréquence ω_1 d'ordre 0 a ainsi la valeur 2103,3 cm^{-1}.

D'après le théorème de Teller et Redlich (8),

$$\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\mu_1 \mu_2} = \frac{|G_1|}{|G_2|} = \frac{18}{16} = 1,125,$$

et compte tenu des fréquences ω_1 et ω_2 (367,5 cm^{-1}) de $Ni(CO^{16})_4$ gaz (11), et enfin de ω_1 de $Ni(CO^{18})_4$ gaz, on obtient $\omega_2 = 354,4$ cm^{-1} pour $Ni(CO^{18})_4$. Cette valeur est confirmée par la fréquence de la bande de combinaison $\nu_2 + \nu_7$ située à 773 cm^{-1}.

Les fréquences ν_4 et ν_8 de $Ni(CO^{16})_4$ ont fait l'objet de discussions [(5), (6), (11)]. Cependant, il est possible que la bande observée à 73,8 cm^{-1} en infrarouge par Jones (6) sur $Ni(CO^{16})_4$ soit la bande de combinaison $\nu_1 - \nu_5 = 73,4$ cm^{-1}. De plus, les deux seules bandes observées en Raman (11) sur $Ni(CO^{16})_4$ gaz n'interfèrent pas avec la raie excitatrice

du mercure; elles ont les fréquences 63 ± 1 et 69 ± 1 cm^{-1}, dont les valeurs sont confirmées (63,6 et 71,8 cm^{-1}) par les bandes de combinaison $\nu_5 - \nu_4$ et $\nu_5 - \nu_8$ observées sur le gaz en infrarouge.

Ces mêmes bandes de combinaison observées sur $Ni(CO^{18})_4$ gaz fournissent les fréquences 60,6 et 69,5 cm^{-1} respectivement pour ν_4 et ν_8 de ce composé.

Le théorème ([8]) de Teller et Redlich, appliqué à la vibration F_1, donne un rapport $(\lambda_9/\mu_9)^{1/2} = 1{,}0125$, en bon accord avec le rapport expérimental $(600 \pm 1)/(592 \pm 1) = 1{,}0135 \pm 0{,}0035$.

Enfin ce même théorème est vérifié avec les vibrations du type E qui contiennent les couples de fréquences 458,8/454,2 et 63,6/60,6.

Les constantes de force suivantes ont été calculées, en utilisant, comme précédemment ([12]), la coordonnée interne γ à la place de la coordonnée β introduite par Murata et Kawai ([9]) :

$$F_{ss}^{(A_1)} = F_s^1 + 3F_s^2 = 2{,}30 \pm 0{,}01 \text{ mdyn/Å},$$
$$F_{st}^{(A_1)} = F_{st}^1 + 3F_{st}^2 = 0{,}16 \pm 0{,}10 \text{ mdyn/Å},$$
$$F_{ll}^{(A_1)} = F_l^1 + 3F_l^2 = 18{,}12 \pm 0{,}10 \text{ mdyn/Å},$$
$$F_{\alpha\alpha}^{(E)} = F_\alpha^1 - 2F_\alpha^2 + F_\alpha^3 = 0{,}15 \pm 0{,}01 \text{ mdyn.Å.rad}^{-2},$$
$$F_{\alpha\gamma}^{(E)} = F_{\alpha\gamma}^1 - 2F_{\alpha\gamma}^2 + F_{\alpha\gamma}^3 = 0{,}01 \pm 0{,}02 \text{ mdyn.Å.rad}^{-2},$$
$$F_{\gamma\gamma}^{(E)} = F_\gamma^1 - 2F_\gamma^2 + F_\gamma^3 = 0{,}17 \pm 0{,}01 \text{ mdyn.Å.rad}^{-2}.$$
$$F_{ll}^{(F_2)} = F_l^1 - F_l^2 = 17{,}52 \pm 0{,}08 \text{ mdyn/Å}.$$

De $F_{ll}^{(A_1)}$ et $F_{ll}^{(F_2)}$, on obtient :

$$F_l^1 = 17{,}67 \pm 0{,}10 \text{ mdyn/Å}$$
$$F_l^2 = 0{,}15 \pm 0{,}05 \text{ mdyn/Å}$$

Ces valeurs se comparent mieux à celles qui ont été obtenues par Jones [([2]), ([3]), ([4])] qu'à celles calculées par Stammreich ([7]).

Le calcul est poursuivi pour déterminer les autres constantes symétriques correspondant à l'espèce F_2.

Les spectres des mélanges contenant une forte proportion, environ 80 %, de mono- et di-substitués présentent des fréquences C-O qui s'accordent bien avec les fréquences calculées

$Ni(CO^{18})_3(CO^{16})$ gaz.		$Ni(CO^{18})_2(CO^{16})_2$ gaz.	
A_1 (CO^{16})	2 104,7 cm^{-1}	A_1 (CO^{16})	2 115 cm^{-1}
A_1 (CO^{18})	2 038,6 »	A_1 (CO^{18})	2 028 »
E (CO^{18})	2 010,6 »	B_1 (CO^{16})	2 058 »
		B_2 (CO^{18})	2 010,6 »

Cependant, le rapport d'intensité de la bande 2 038,6 cm^{-1} à la bande 2 104,7 cm^{-1} de $Ni(CO^{18})_3(CO^{16})$ a une valeur comprise entre 7 et 8. Si ces vibrations se rapportaient respectivement à CO^{18} et CO^{16} seuls, le rapport d'intensité devrait être 1/3. On en déduit que la fréquence

2 038,6 cm^{-1} concerne les vibrations en opposition de phase de CO^{16} et CO^{18}, avec forte prédominance de la vibration CO^{16}, tandis que la fréquence 2104,7 cm^{-1} concerne les vibrations en phase de CO^{16} et CO^{18}, avec prédominance de la vibration CO^{18}.

Les mêmes phénomènes sont observés avec le disubstitué : la fréquence la plus élevée (2115 cm^{-1}) des deux A_1 se rapporte aux vibrations en phase de CO^{16} et CO^{18}.

La molécule $Ni(C^{12}O^{16})_3(C^{13}O^{16})$ peut se traiter de la même façon que $Ni(C^{12}O^{18})_3(C^{12}O^{16})$:

		Fréquences (cm^{-1}) observées.	Fréquences (cm^{-1}) calculées.
$Ni(C^{12}O^{16})_3(C^{13}O^{16})$ gaz........	A_1 ($C^{12}O$)........	2 119,7	2 123,7
	E ($C^{12}O$).........	2 057,6	2 058
	A_1 ($C^{13}O$)........	2 018	2 020

La bande 2119,7 cm^{-1} (2116,7 cm^{-1} en solution dans un carbure saturé) doit être considérée comme la bande satellite de la bande A_1 interdite en IR de $Ni(CO^{16})_4$, située à 2131 cm^{-1} en gaz et 2127,5 cm^{-1} en solution dans le pentane [(11), ()12]. Elle se trouve accompagnée de plusieurs autres bandes faibles, qui peuvent être attribuées (2) à des combinaisons de ν_5 avec ν_4 ou ν_8.

On observe que le rapport d'intensité des deux bandes A_1 est très nettement supérieur à 3, qui est la valeur qu'on devrait observer si les vibrations $C^{12}O$ et $C^{13}O$ ne se couplaient pas. La fréquence 2 018 cm^{-1} se rapporte donc aux vibrations (1) en opposition de phase de $C^{12}O$ et $C^{13}O$. avec une contribution importante de la vibration de $C^{12}O$.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2448.
(2) L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1215.
(3) L. H. Jones, *J. Mol. Spectroscopy*, 5, 1960, p. 133.
(4) L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2380.
(5) L. H. Jones, *Spectroch. Acta*, 19, 1963, p. 1899.
(6) R. S. Mc Dowell et L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3321.
(7) H. Stammreich, K. Kawai et O. Sala, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 2168.
(8) O. Redlich, *Z. Physik. Chem.*, (B), 28, 1935, p. 371.
(9) H. Murata et K. Kawai, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1355.
(10) M. Bigorgne, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 355.
(11) M. Bigorgne et A. Chelkowski, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 538.
(12) M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1986.

(*Laboratoire de Chimie minérale.*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Contribution à l'étude de la sensibilité et de la sensibilisation des émulsions photographiques.* Note (*) de M. **Georges Rasigni**, présentée par M. Jean Laval.

On montre que l'étude de l'absorption optique de certains métaux en couches minces pourrait apporter des éléments nouveaux à l'explication des phénomènes fondamentaux de la photographie.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la formation de l'image latente en photographie. La théorie la moins controversée émise à ce sujet semble être à l'heure actuelle celle qui est due à Mitchell (1). On peut la résumer de la façon suivante. Un cristal d'halogénure d'argent qui possède des défauts de Schottky libère, lorsqu'il est soumis à l'action de radiations de fréquence convenable, des photoélectrons qui sont capturés par des places vacantes d'anions. Il y a ainsi formation de centres F mobiles, qui se regroupent pour donner naissance à une particule *d'argent colloïdal.* Ces agrégats de centres F sont appelés centres de sensibilité.

Nous nous proposons ici, à la lumière de résultats expérimentaux obtenus en étudiant l'absorption optique de certains métaux en couches minces, de préciser le rôle que peut jouer l'argent, pris à l'état granulaire, dans l'explication des phénomènes de sensibilité et de sensibilisation photographique.

La figure 1 [(2), (3)] donne pour des couches très minces d'argent, d'épaisseurs différentes, les courbes représentant les variations, en fonction de la longueur d'onde λ, de la quantité $(2\nu\varkappa/\lambda)\,d$ (ν, $\varkappa$, d, désignant respectivement l'indice de réfraction, l'indice d'extinction et l'épaisseur optiquement efficace de la couche mince). On sait que cette quantité est proportionnelle à un coefficient d'absorption.

Ces courbes mettent en évidence l'existence de bandes d'absorption dites anormales, en ce sens qu'elles n'apparaissent pas sur le métal « massif », et qui sont dues essentiellement à la structure granulaire des couches.

La longueur d'onde λ_M relative au maximum d'absorption et la largeur des courbes à mi-hauteur $\Delta\lambda$, augmentent lorsque l'épaisseur des couches croît, et tendent lorsque cette épaisseur devient nulle, vers des limites qui sont approximativement :

$$\lambda_M = 3\,800\ \text{Å}, \qquad \Delta\lambda = 800\ \text{Å}.$$

Les résultats sont différents lorsque les couches minces sont étudiées à l'air, c'est-à-dire lorsqu'elles sont vraisemblablement altérées.

Nous avons montré (3) que les couches les plus minces d'argent étaient constituées de cristallites sensiblement sphériques, qui deviennent des disques plats (ellipsoïdes) lorsque l'épaisseur des couches croît. Ce résultat,

confirmé par des études de microscopie électronique, explique en première approximation, le déplacement des bandes d'absorption avec l'épaisseur des couches.

Il est assez remarquable de constater que la courbe d'absorption d'une couche mince d'argent, déposée sur support en quartz et contenant des cristallites sensiblement sphériques est *tout à fait comparable* à la courbe de sensibilité spectrale d'une émulsion photographique positive (*fig.* 2).

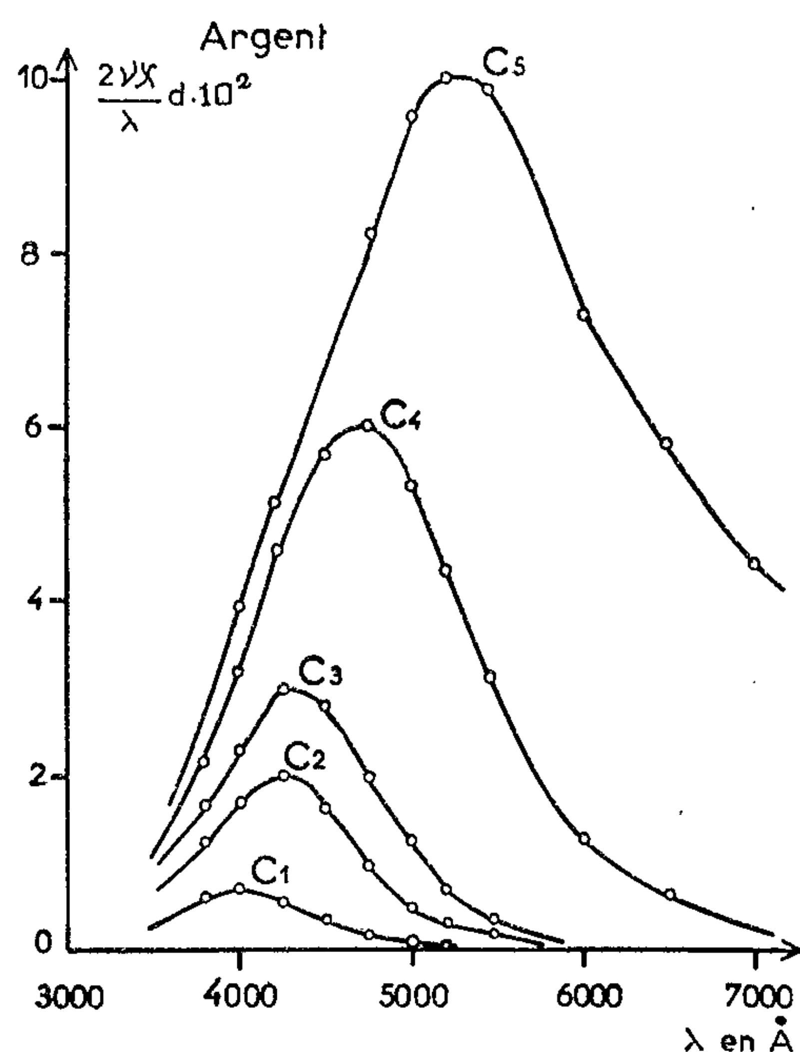


Fig. 1.

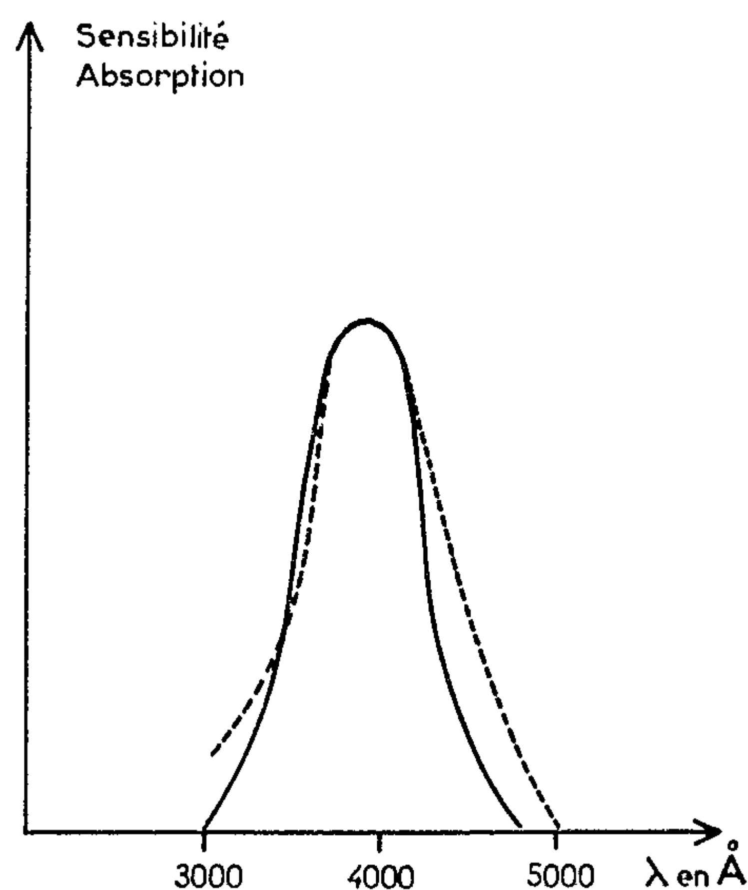


Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de $(2\nu\chi/\lambda)\,d$ en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces d'argent d'épaisseurs massiques respectives en millimicrons. C_1 : 0,4; C_2 : 0,8; C_3 : 1,2; C_4 : 2,6; C_5 : 3,9.

Fig. 2. — Trait pointillé : courbe de sensibilité spectrale d'une émulsion naturelle (7). Trait plein : courbe d'absorption d'une couche très mince d'argent contenant des cristallites sensiblement sphériques. Échelle arbitraire en ordonnées.

En effet, cette dernière absorbe surtout les radiations violettes et bleues du spectre visible, avec un maximum de sensibilité à 3 800 Å.

Cette similitude de courbes, qui s'inscrit dans le cadre de l'analogie que nous avons trouvée entre absorption des couches minces et absorption de certains centres colorés (1), semble montrer que les *particules d'argent*, de forme bien déterminée, baignant dans un milieu de constante diélectrique également bien déterminé, jouent le rôle fondamental dans le phénomène de sensibilité photographique.

On peut alors aborder sous un jour nouveau l'étude du mécanisme de la sensibilisation d'une émulsion qui est expliquée de façon très différente

par deux groupes d'auteurs. Les uns pensent que, lors d'une sensibilisation sulfurante, les germes de sensibilité sont des particules de sulfure d'argent ou des complexes sulfo argentique ([5]), alors que les autres attribuent ces germes de sensibilité à de l'*argent métallique*. Ce dernier point de vue, défendu par l'école russe ([6]), semble tout à fait compatible avec les résultats fournis par l'étude des couches minces, à condition de tenir compte du milieu diélectrique entourant les grains d'argent.

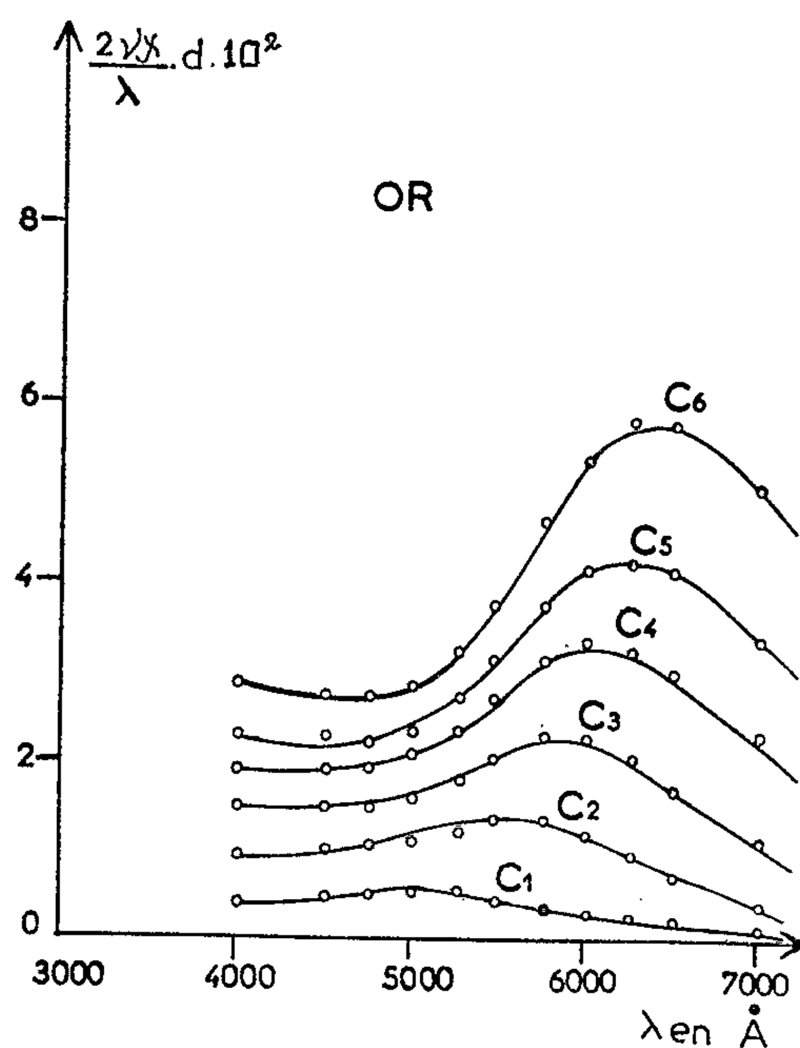


Fig. 3.

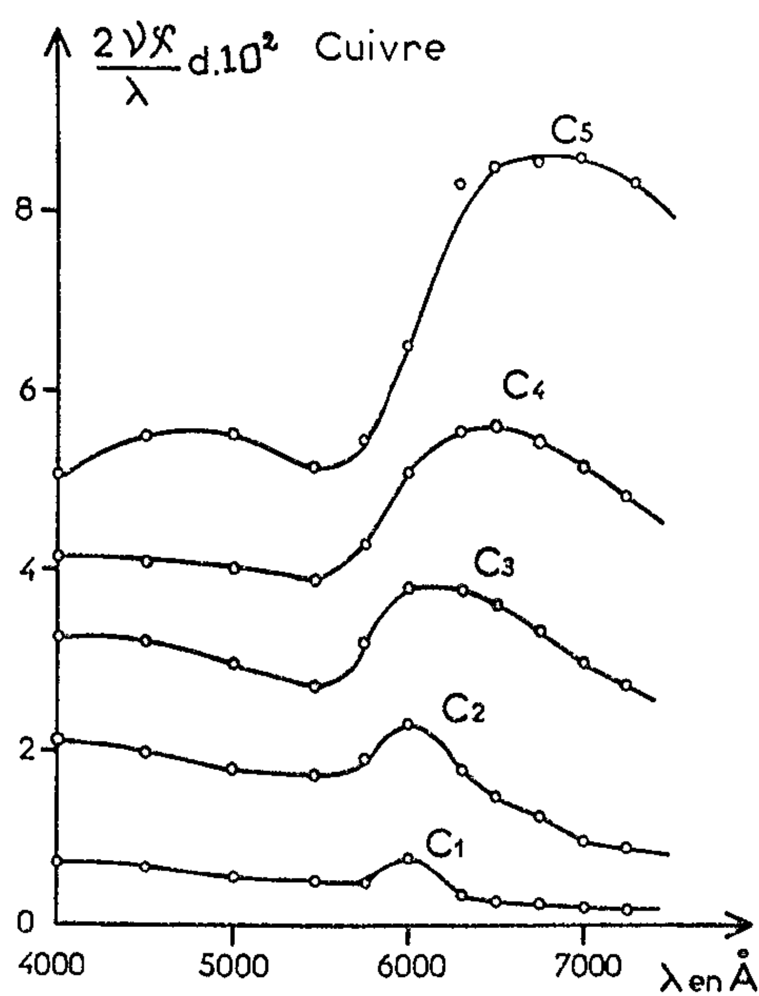


Fig. 4.

Fig. 3. — Variations de $(2\nu\chi/\lambda)\, d$ en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces d'or d'épaisseurs massiques respectives en millimicrons. C_1 : 0,5; C_2 : 1; C_3 : 1,5; C_4 : 2; C_5 : 3; C_6 : 3,5.

Fig. 4. — Variations de $(2\nu\chi/\lambda)\, d$ en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces de cuivre d'épaisseurs massiques respectives en millimicrons. C_1 : 0,4; C_2 : 0,8; C_3 : 1,2; C_4 : 1,6; C_5 : 2,4.

Un résultat important plaide d'ailleurs en faveur de cette interprétation. Il est possible d'obtenir des sensibilisations par l'or, et presque tous les auteurs s'accordent à attribuer ces dernières à des *particules d'or métallique*. Or, les courbes de la figure 3, qui donnent les variations en fonction de la longueur d'onde de l'absorption de différentes couches très minces d'or, montrent bien l'existence de bandes d'absorption anormales, qui sont, par rapport aux bandes correspondantes de l'argent, décalées du côté des grandes longueurs d'onde.

On peut d'ailleurs raisonnablement prévoir qu'une sensibilisation par les sels de cuivre doit être possible. En effet, ce métal pris en couches

minces présente aussi des bandes d'absorption anormales (*fig.* 4). Une telle sensibilisation est peut-être problématique, eu égard à l'oxydabilité de ce métal. Elle n'en demeure pas moins intéressante, en ce qui concerne le domaine spectral considéré (grandes longueurs d'onde).

Des études en cours, relatives à l'influence de la grosseur des grains constituant ces couches minces, et du milieu diélectrique entourant ces grains, devraient nous permettre de préciser les conclusions de ce travail.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) J. MITCHELL, *Phil. Mag.*, 7e série, 40, 1949, p. 667.
(2) G. RASIGNI et P. ROUARD, *J. Phys.*, 23, 1962, p. 221.
(3) G. RASIGNI, *Thèse* (*Revue d'Optique*, 41, 1962, p. 383-416, 566-584 et 625-649).
(4) G. RASIGNI et J.-P. CODACCIONI, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1646.
(5) A. NAUTOT et H. SAUVENIER, *Sc. et ind. photog.*, 2e série, 24, 1953, p. 257.
(6) K. W. TSCHIBISSOW, *Upsek. nauch. Fotography*, 3, 1955, p. 46 à 58.
(7) Mme A. VASSY, *Fondement théorique de la photographie*, édition de la *Revue d'Optique*, 1953.

(*Laboratoire de Physique C. P. E. M. IV de la Faculté des Sciences de Marseille, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude des profils de réflexion des rayons X sur un cristal de silicium irradié aux rayons α.* Note (*) de MM. **Jacques Burgeat** et **Roberto Colella**, présentée par M. Jean Wyart.

La diffraction des rayons X est sensible aux imperfections des cristaux, les défauts ponctuels augmentent le pouvoir réflecteur et particulièrement ceux produits par l'irradiation à basse température de cristaux de silicium exposés au rayonnement α. La présente Note est consacrée à l'étude expérimentale du profil des raies de diffraction, accompagnant cette augmentation de pouvoir réflecteur; on interprète ce profil comme un changement de distance interatomique dans une mince couche de cristal de quelques microns d'épaisseur.

Les effets introduits par les défauts ponctuels dans les phénomènes de diffraction ne sont pas bien établis; le travail suivant fait partie d'un programme d'études tendant à élucider le mécanisme de la diffraction dans les cristaux contenant des défauts ponctuels.

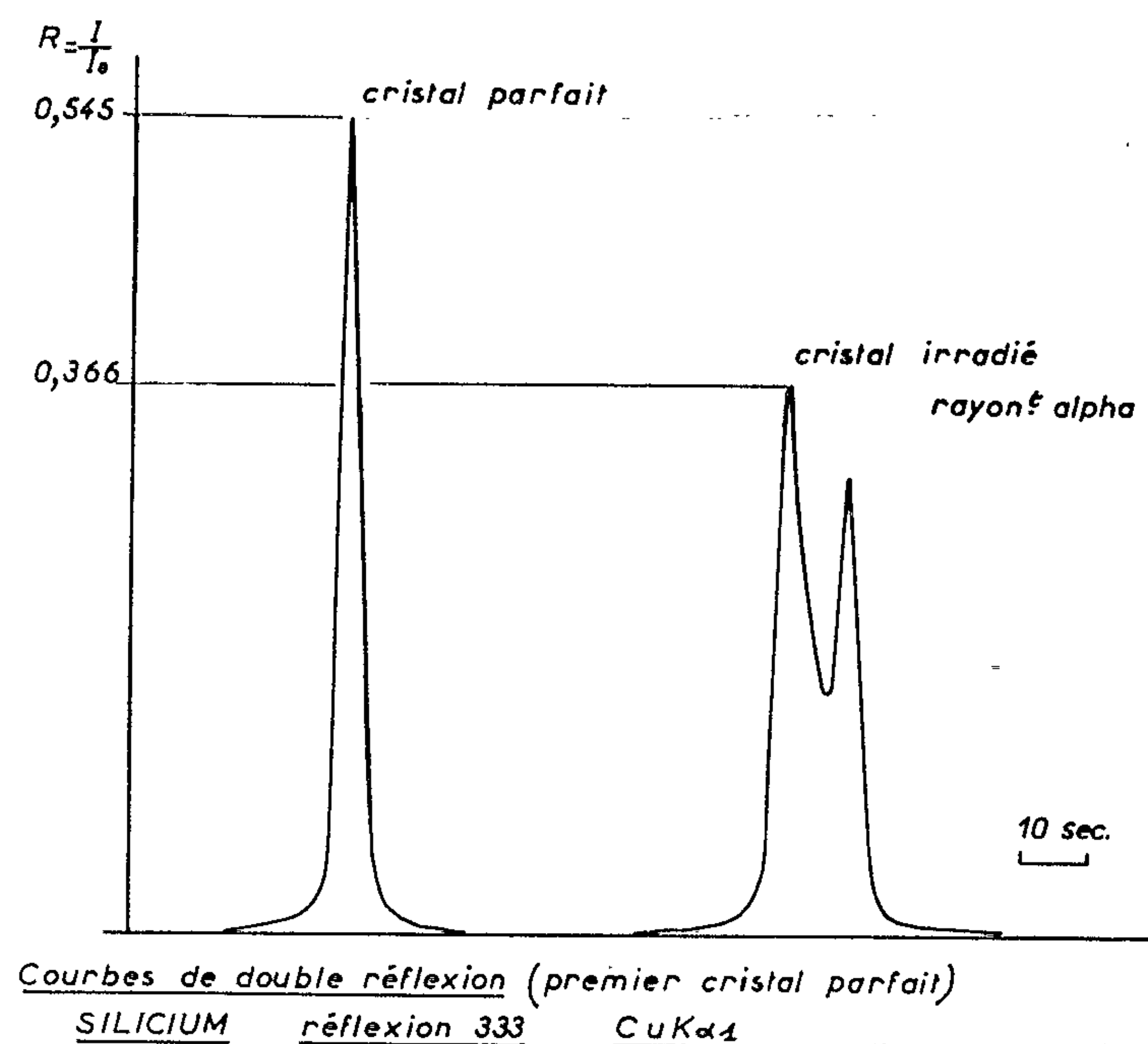


Fig. 1.

Battermann (1959) [1] a montré qu'une concentration de 10^{18} at/cm^3 d'indium ou de lithium dans des cristaux parfaits de germanium produit de sensibles augmentations du pouvoir réflecteur. Cet effet a été attribué à la rupture de cohérence due aux perturbations introduites par les atomes d'impuretés, ce qui diminue l'extinction.

L'effet des impuretés ayant un gradient de concentration a été étudié par Burgeat (1963-1965) [(2), (3)] qui a tracé les profils de réflexion de

cristaux initialement parfaits de silicium dopés ensuite au bore par diffusion. Il a été montré que le pouvoir réflecteur augmente et que le maximum principal de diffraction est toujours accompagné par un maximum secondaire du côté des angles croissants.

Colella et Merlini (1964) ([4]) ont observé que le pouvoir réflecteur d'un cristal de germanium initialement parfait, irradié aux rayons α

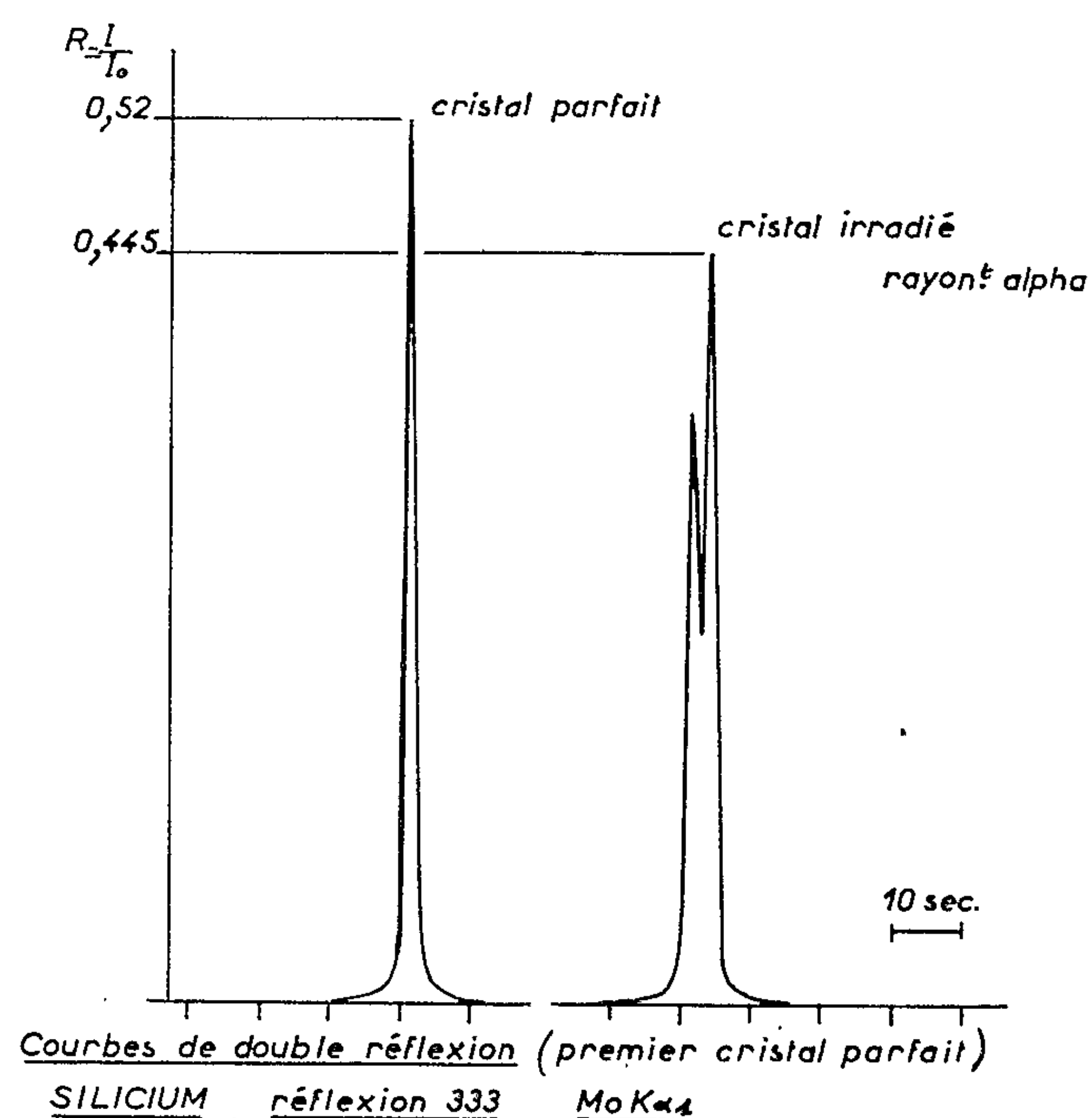


Fig. 2.

du ^{210}Po (E = 5,3 MeV) croît avec la dose d'irradiation jusqu'à une valeur de saturation 80 % supérieure à la valeur initiale.

Le même phénomène a été étudié dans le silicium, qui a montré le même comportement qualitatif : on a étudié les réflexions sur les plans (111) avec les radiations du cuivre et du molybdène, et l'on a mesuré en particulier les pouvoirs réflecteurs pour les réflexions 111 et 333; on a remarqué que celui de la réflexion 111 ne varie pas, sauf dans le cas du germanium avec la radiation du molybdène, tandis que celui de la réflexion 333 subit dans tous les cas des augmentations considérables ([5]).

Dans toutes les expériences précédentes, le faisceau de rayons X était monochromatisé par un cristal de quartz courbé, ce qui ne permettait pas de connaître le profil de réflexion des cristaux irradiés : l'emploi d'un diffractomètre à deux cristaux, dans l'arrangement parallèle (n, $-n$), a permis de tracer des profils correspondant à la convolution du profil intrinsèque d'un cristal parfait par celui d'un cristal irradié, et d'observer

l'effet de l'irradiation sur ces courbes, par comparaison avec celles correspondant à une paire de cristaux parfaits.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 1 et 2 qui montrent les profils correspondant à une paire de cristaux parfaits et au cas où le premier cristal est parfait et le deuxième irradié à 77°K avec une dose de $7,8.10^{15}$ α/cm^2; on y voit bien l'apparition d'un deuxième pic d'intensité et largeur comparables à celles du premier. La figure 1 correspond aux résultats obtenus avec $CuK\alpha_1$ et la figure 2 ceux obtenus avec $MoK\alpha_1$.

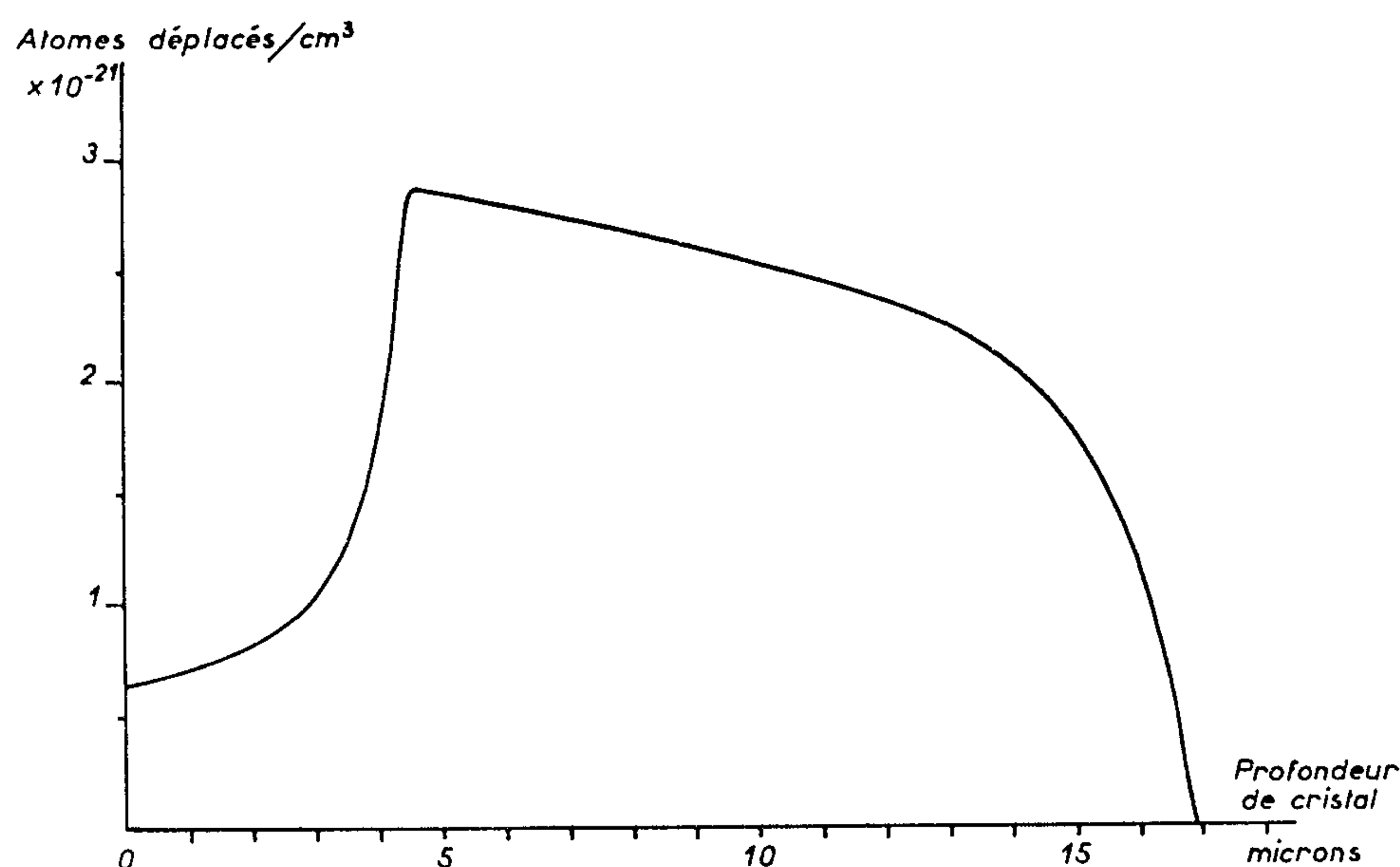


Fig. 3. — Concentration d'atomes déplacés en fonction de la profondeur.

L'effet observé présente quelque analogie avec les phénomènes observés par Burgeat (1965) dans le silicium dopé par diffusion; l'irradiation par des rayons α donne lieu à une concentration variable d'atomes déplacés, croissante en profondeur parce que l'énergie des rayons α décroît par ionisation, et que par conséquent la section efficace de déplacement augmente. La figure 3 montre la densité d'atomes déplacés en fonction de la profondeur, calculée avec la théorie des collisions donnée par Seitz et Koehler (1956) (6); la section efficace de Rutherford a été employée jusqu'à 70 keV, et au-dessous de cette valeur on a supposé que le modèle des sphères rigides était valable. Comme énergie de seuil pour le déplacement, on a pris la valeur de 12,9 eV donnée par Lofersky et Rappaport (1958) (7); on voit très bien que l'épaisseur de cristal endommagé dépasse largement la longueur d'extinction pour la réflexion 333 des rayons X qui est de l'ordre de 5 μ pour les deux longueurs d'onde considérées.

Nous sommes amenés à attribuer le dédoublement du pic de réflexion à une variation de paramètre réticulaire dans la région endommagée;

l'écart angulaire entre les deux pics varie avec la longueur d'onde des rayons X parfaitement en accord avec la loi de Bragg : le déplacement relatif $\Delta d/d$ des plans réticulaires est de l'ordre de $3,7.10^{-5}$.

Il apparaît que la couche de cristal bombardé se comporte approximativement comme un cristal parfait avec un paramètre différent de celui de la région qui n'est pas atteinte par les rayons α; cette couche réfléchit presque totalement, ayant une épaisseur supérieure à la longueur d'extinction; par contre, lorsque l'angle d'incidence correspond à la réflexion du cristal parfait, la couche superficielle n'exerce aucun effet, sauf une absorption négligeable.

Il faut évidemment que le pic de réflexion soit suffisamment étroit, pour que ce dédoublement soit observable; cela explique probablement pourquoi le pouvoir réflecteur (111), dont le pic de réflexion a une largeur beaucoup plus grande que celle de (333), ne subit aucune augmentation.

Des phénomènes de dilation réticulaire dans des cristaux irradiés ont été constatés par Wittels (1957) [8] qui a mesuré des variations $\Delta a/a$ de l'ordre de 10^{-4} pour des cristaux de germanium et de silicium irradiés avec une dose de 4.10^{20} neutrons rapides/cm²; Wook et Balluffi (1959) [9] ont irradié avec des deutérons de 10,2 MeV des cristaux de germanium et ont mesuré des variations de longueur $\Delta L/L$ du même ordre de grandeur que celles du silicium irradié avec des doses égales de rayons α; plus récemment Bubaková et Szmid (1965) [10] ont observé une augmentation de paramètre $\Delta a = 3.10^{-5}$ Å en silicium irradié avec une dose de l'ordre de 10^{18} protons/cm² de 6,5 MeV.

Nous espérons que, par cette technique, il sera possible d'étudier avec plus de détail l'accroissement et l'évolution déjà observés [5] dans le pouvoir réflecteur de cristaux de germanium et de silicium à la suite d'une irradiation α.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) B. W. Battermann, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 508.
(2) J. Burgeat, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1070.
(3) J. Burgeat, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1917.
(4) R. Colella, et A. Merlini, *Colloque sur les effets des rayonnements sur les semi-conducteurs*, Paris-Royaumont, 1964.
(5) A paraître.
(6) F. Seitz et J. S. Koehler, *Solid State Physics*, 2, 1956, p. 331, Ed. Ademic Press Inc., New York.
(7) J. J. Lofersky et P. Rappaport, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 432.
(8) M. C. Wittels, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 921.
(9) F. L. Vook et R. W. Balluffi, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 62.
(10) R. Bubakova et Z. Szmid, *Physica Status Solidi*, 8, 1965, p. 105.

(J. B. : *C. N. E. T., P. C. M.,*
3, *avenue de la République, Issy-les-Moulineaux, Seine, France;*
R. C. : *Physique de l'État Solide,*
C. C. R. Euratom, Ispra, Varese, Italie.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Amélioration du pouvoir focalisant d'un tube pour accélérateur électrostatique à très fort débit.* Note (*) de M. **Guy Burnot**, transmise par M. Francis Perrin.

Un tube accélérateur permettant de réaliser des progrès importants dans la focalisation des faisceaux ioniques de forte intensité est proposé. Le dispositif a été déterminé par une méthode d'étude rapide qui est exposée et par l'intégration numérique des équations réalisée sur ordinateur de manière à être très générale.

Dans un travail précédent ([1]), nous avons fait l'étude d'un tube pour accélérateur électrostatique à très fort débit. Pour accroître la focalisation rendue difficile du fait de l'effet de charge d'espace, un quadrupole à aimant permanent était placé autour de chacune des 12 électrodes. Le pouvoir focalisant d'un tel dispositif étant insuffisant, nous avons été

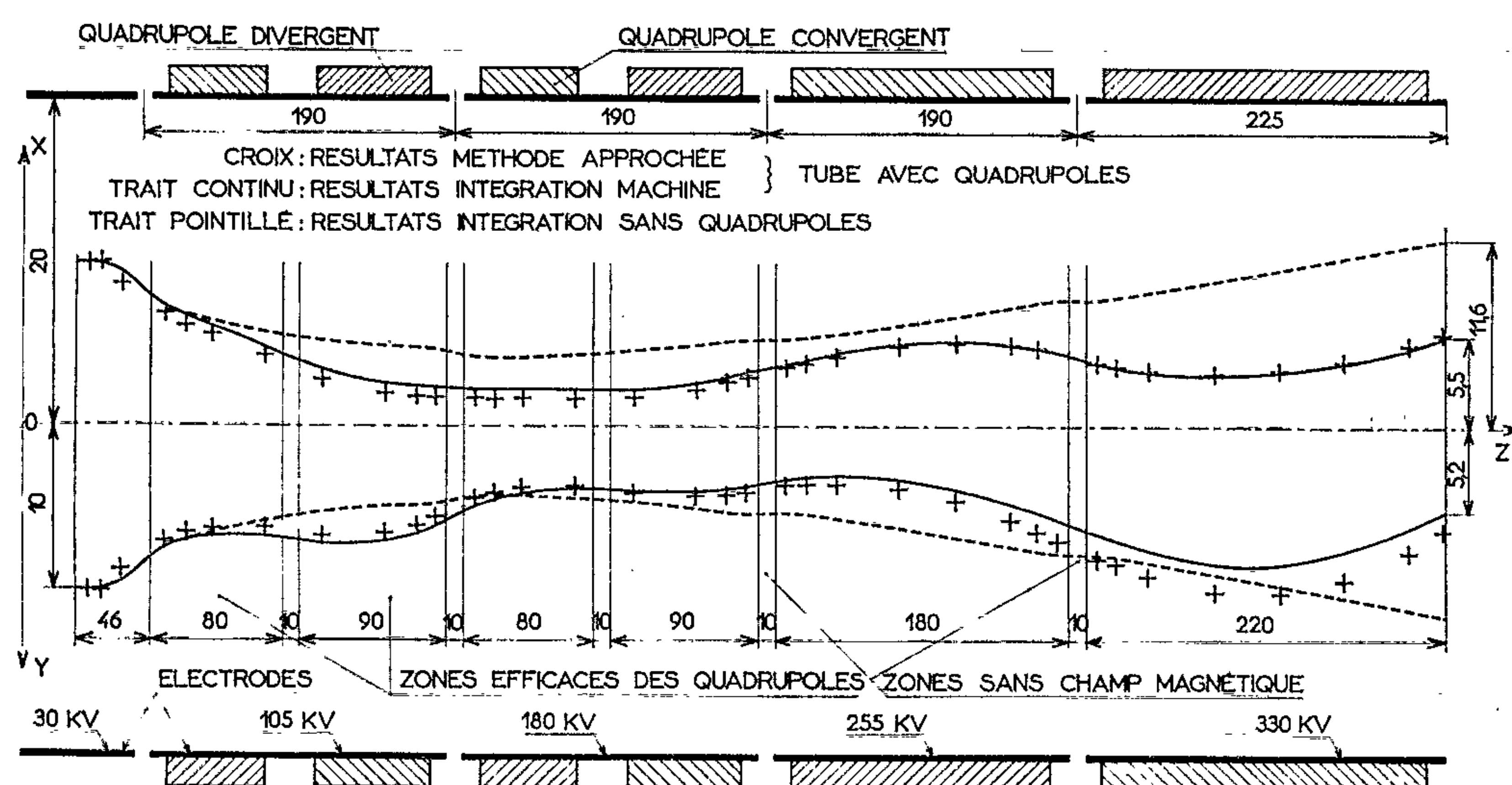


Fig. 1. — Trajectoires marginales avec un gradient de 250 gauss/cm pour le premier quadrupole et de 500 gauss/cm pour les suivants.

conduit à envisager de nouvelles versions de l'appareil. Pour définir les divers paramètres géométriques et électromagnétiques permettant d'arriver aux résultats optimaux, nous avons été conduit à simplifier et à assouplir les procédés d'étude.

Les équations définissant les trajectoires marginales dans chacun des plans de symétrie XOZ et YOZ, sont :

$$\frac{d^2X}{dZ^2} + \frac{\varphi'}{2\varphi}\frac{dX}{dZ} + \left[\frac{\varphi''}{4\varphi} + \varepsilon\frac{M^2}{\sqrt{\varphi}}\right]X = \frac{K^2}{(\varphi)^{\frac{3}{2}}(X+Y)},$$

$$\frac{d^2Y}{dZ^2} + \frac{\varphi'}{2\varphi}\frac{dY}{dZ} + \left[\frac{\varphi''}{4\varphi} - \varepsilon\frac{M^2}{\sqrt{\varphi}}\right]Y = \frac{K^2}{(\varphi)^{\frac{3}{2}}(X+Y)},$$

$\varepsilon = \pm 1$ suivant la polarité du quadrupole. Si q et m sont la charge et la masse des particules, I le courant total du faisceau et B′ le gradient du champ magnétique, on a

$$K^2 = \frac{I}{2\pi\varepsilon_0 \sqrt{\frac{2q}{m}}} \qquad \text{et} \qquad M^2 = \frac{1}{2} B' \sqrt{\frac{2q}{m}}.$$

Dans le cas de la méthode approchée, le potentiel axial $\varphi(Z)$ peut être représenté par une fonction linéaire dans une région de longueur λ. A l'entrée et à la sortie de cette région, les dérivées dX/dZ et dY/dZ sont

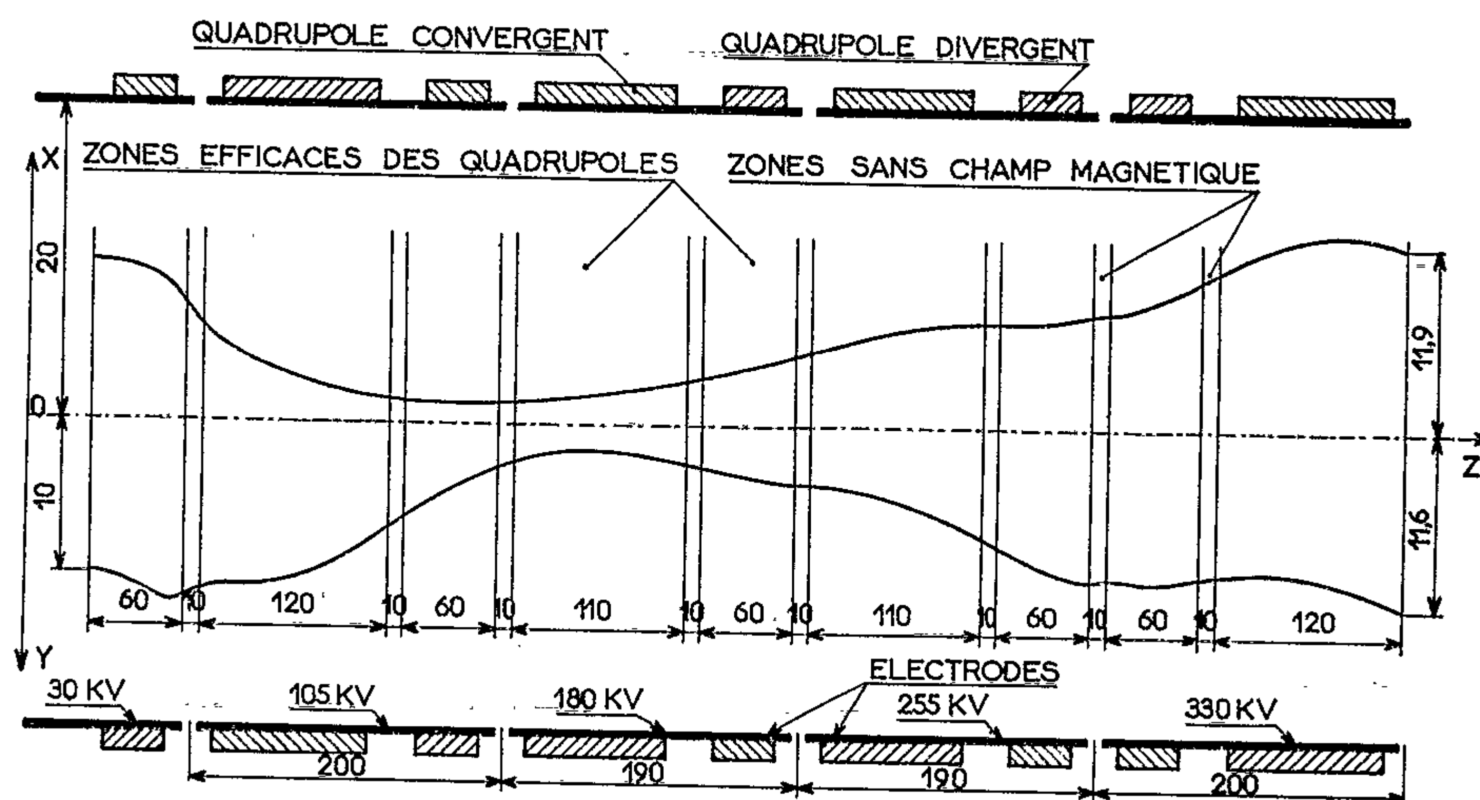


Fig. 2. — Trajectoires marginales avec un gradient de 350 gauss/cm pour le premier quadrupole et de 500 gauss/cm pour les suivants.

discontinues. En dehors de cette région $\varphi(Z) = \text{Cte}$. Appelons V_0 et V_s les potentiels à l'entrée ($Z = 0$) et à la sortie ($Z = \Lambda$) d'une zone où $\varphi(Z)$ varie linéairement et posons : $h = V_s/V_0$. En effectuant le changement de variable :

$$u = \left[\frac{h-1}{\Lambda} Z + 1\right]^{\frac{1}{2}} - 1,$$

le système (1) devient

$$\frac{d^2X}{du^2} + \varepsilon\left(\frac{\beta}{E}\right)^2 (u+1) X = \frac{\left(\frac{\alpha}{E}\right)^2}{(u+1)(X+Y)},$$

$$\frac{d^2Y}{du^2} - \varepsilon\left(\frac{\beta}{E}\right)^2 (u+1) Y = \frac{\left(\frac{\alpha}{E}\right)^2}{(u+1)(X+Y)},$$

$$\beta^2 = M^2 (V_0)^{-\frac{1}{2}}; \qquad \alpha^2 = K^2 (V_0)^{-\frac{3}{2}}; \qquad E = \frac{h-1}{2\Lambda}.$$

En intégrant ces équations dans l'intervalle considéré, et en assimilant l'action de cet intervalle à une lentille mince placée en son milieu, il vient

$$\left(\frac{dX}{dZ}\right)_s = \frac{1}{\sqrt{h}}\left[\frac{2\,\mathrm{Log}\sqrt{h}}{h-1}\,\frac{\lambda\alpha^2}{X+Y} - \varepsilon\lambda\beta^2 X + \left(\frac{dX}{dZ}\right)_0\right],$$

X et Y désignant les coordonnées au point où est placée la lentille. Cette relation est valable dans tous les cas et en particulier lorsque $h = 1$ (zone où $\varphi = \mathrm{Cte}$). La longueur Λ des différentes zones est fixée par la structure du tube. On négligera la coupure de longueur e séparant les zones efficaces de deux quadrupoles consécutifs. On peut ainsi résoudre le problème beaucoup plus rapidement que par la méthode des perturbations ([2]) employée précédemment. La précision est moins bonne, mais la figure 1 montre qu'on obtient encore des résultats corrects.

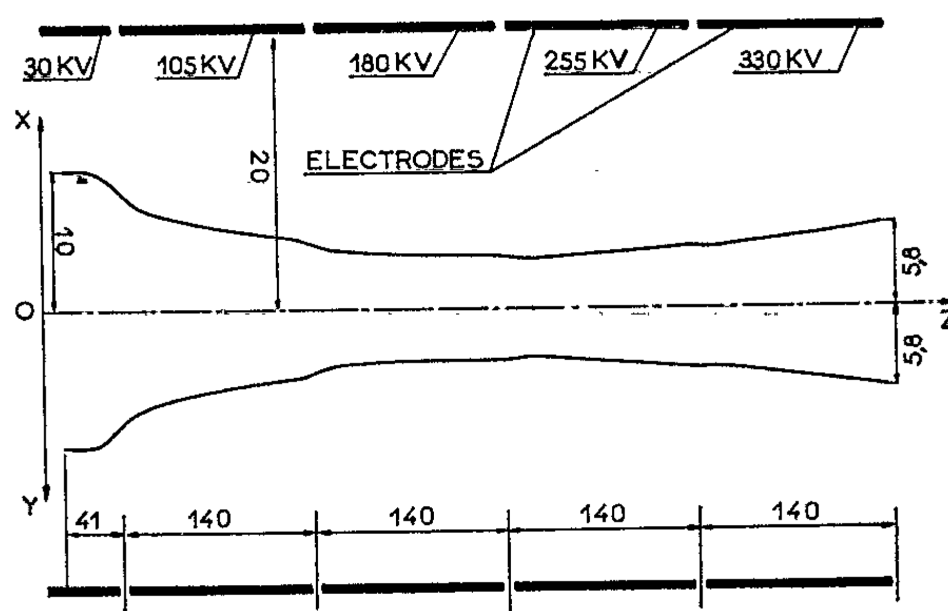


Fig. 3. — Trajectoires marginales dans un tube plus court non équipé de quadrupoles.

Pour traiter le problème sur ordinateur (IBM 1620), on transforme le système (1) par le changement de fonction

$$\xi(Z) = X(Z)\,[\varphi(Z)]^{\frac{1}{4}} \qquad \text{et} \qquad \eta(Z) = Y(Z)\,[\varphi(Z)]^{\frac{1}{4}}.$$

Il vient :

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{d^2\xi}{dZ^2} + [T(Z) + \varepsilon Q(Z)]\,\xi = \frac{J(Z)}{\xi+\eta},\\ &\frac{d^2\eta}{dZ^2} + [T(Z) - \varepsilon Q(Z)]\,\eta = \frac{J(Z)}{\xi+\eta},\end{aligned}\right.$$

$$T(Z) = \frac{3}{16}\left(\frac{\varphi'}{\varphi}\right)^2; \qquad Q(Z) = M^2[\varphi(Z)]^{-\frac{1}{2}}; \qquad J(Z) = \frac{K^2}{\varphi}.$$

L'intervalle de base dans lequel est réalisée l'intégration du système (2) est la région où règne le champ électrostatique produit par deux électrodes consécutives au potentiel V et $V + \Delta V$. Le potentiel axial peut alors être représenté par : $\varphi(Z) = V + (\Delta V/2)\,[1 + \mathrm{tgh}\,\omega(Z - d)]$. Le paramètre d doit pouvoir être facilement changé. La méthode utilisée est une méthode de Runge-Kutta de grande précision ([3]). Il est avantageux de diviser

l'intervalle d'intégration en quatre parties de longueur variable dans lesquelles les valeurs de M^2 puissent être facilement modifiées. En procédant de la sorte, on peut étudier avec le même programme tous les dispositifs souhaités.

Dans les systèmes que nous avons étudiés, la tension d'accélération (300 kV) est répartie sur quatre électrodes dont le diamètre est toujours $2a = 40$ mm. La longueur de chaque électrode doit évidemment être augmentée. Dans les deux premiers dispositifs (*fig.* 1 et 2) l'appareil a sensiblement la même longueur totale que dans le projet initial à 12 électrodes. Le courant I est toujours égal à 50 mA. On constate (*fig.* 1), que la focalisation électrostatique est beaucoup plus efficace. Le champ électrique à l'extérieur restant voisin de 4 kV/cm, il n'y a pas de risque de claquage. En équipant l'appareil avec des quadrupoles placés comme il est indiqué sur la figure 1, on accroît encore fortement la concentration et l'aire de la section du faisceau à la sortie est près de neuf fois plus faible que dans le cas du dispositif à 12 électrodes. Pour un tube de cette longueur ($\simeq$ 80 cm) il ne semble pas possible d'obtenir des résultats meilleurs (avec un gradient de 500 gauss/cm maximal). On peut en effet accroître la focalisation à l'entrée et réduire de moitié le « cercle de moindre diffusion » mais l'effet de charge d'espace devenant très important, fait diverger le faisceau au sortir de cette zone de foyer et les résultats finaux sont inférieurs (*fig.* 2). Par contre, en réduisant la longueur du tube d'environ 20 %, on obtient des progrès intéressants. Ainsi le dispositif de la figure 3, non équipé de quadrupoles focalise le faisceau avec la même efficacité que celui de la figure 1 équipé de quadrupoles. Le champ électrique extérieur est alors de 5,5 kV/cm et il semble que les isolants actuels puissent supporter de tels gradients. Comme il est possible de fonctionner dans l'air sans ennui de microclaquage jusqu'à 6 kV/cm, un tel dispositif est réalisable pratiquement.

Moyennant certains artifices de montage on peut envisager de réduire encore l'espace d'accélération sans diminuer la longueur des isolants qui semble avoir atteint une valeur minimale. La focalisation électrostatique sera donc encore accrue, en plaçant alors des quadrupoles sur les électrodes terminales, il doit être possible de focaliser un faisceau de 100 mA et cela d'autant plus facilement à la suite des progrès qu'on peut prévoir dans le domaine des aimants permanents.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) G. Burnot et J. Lafoucrière, *Nucl. Instr. Meth.*, 32, 1965, p. 287.
(2) G. Burnot, *Nucl. Instr. Meth.*, 27, 1964, p. 77.
(3) J.-P. Laurent, *Premier Congrès de l'AFCAL*, Gauthier-Villars, Paris, 1961, p. 27.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon,*
45, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône*).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Efficacité d'une colonne de rectification en régime non adiabatique.* Note (*) de M. **Jean-Claude Levain**, présentée par M. Paul Pascal.

L'effet d'un apport latéral de chaleur lors d'une rectification est étudié et l'efficacité produite est caractérisée.

Un échange thermique par les parois latérales d'une colonne agit sur l'efficacité de la rectification qui peut y être effectuée [(1), (2), (3)]. Il est constaté ainsi que, si le régime adiabatique confère une stabilité maximale à la rectification, un fonctionnement non adiabatique peut accroître l'efficacité de la séparation.

Nous distinguons en effet deux termes de transferts dans toute rectification :

— La rectification par contact qui dépend essentiellement de l'écart à l'équilibre des phases en présence. (Ce phénomène est fonction des diffusivités des corps dans les deux phases.)

— La rectification « thermique » qui fait intervenir des vitesses et des taux de transfert non reliés à des phénomènes spontanés d'équilibre, mais fonctions du nombre de calories apportées ou retirées au système.

En supposant que ces deux effets d'enrichissement soient purement additifs, on peut comprendre que la rectification en régime adiabatique qui ne dépend que d'un de ces effets, peut être moins efficace que la rectification non adiabatique.

Le problème peut se résoudre ainsi :

L'enrichissement de la vapeur en constituant le plus volatil est égal à l'appauvrissement du liquide par rapport au même constituant,

$$\frac{d}{dz}(\mathrm{G}y) = \frac{d}{dz}(\mathrm{L}x). \tag{1}$$

Ces quantités différentielles sont d'autre part égales à la différence entre deux débits moléculaires transversaux, l'un provenant de la phase vapeur, l'autre de la phase liquide.

D'où

$$\frac{d}{dz}(\mathrm{G}y) = \mathrm{C_G}y_\mathrm{G}(x) - \mathrm{C_L}x_\mathrm{L}(y), \tag{2}$$

$\mathrm{C_G}$, $\mathrm{C_L}$, nombre de moles de vapeur ou de condensat formées par unité de temps et par unité de hauteur de colonne;

y_G, fraction molaire en constituant le plus volatil dans la goutte liquide qui vient de se vaporiser;

x_I, fraction molaire en constituant le plus volatil dans la bulle de vapeur qui vient de se condenser.

L'intégration de l'équation (1) s'écrit

$$G = G_0 + (C_G - C_L)Z.$$

En remplaçant G par sa valeur dans le second terme de l'équation (2) et en intégrant du sommet à la base de la colonne de hauteur Z, on obtient la relation

$$(3) \qquad \int_{y_B}^{y_H} \frac{dy}{C_G y_G - C_L x_L - (C_G - C_L) y} = \frac{1}{C_G - C_L} \operatorname{Log}\left(1 + \frac{C_G - C_L}{G_0} Z\right).$$

L'équation (3) se simplifie dans le cas où le fonctionnement est adiabatique et où le mélange binaire étudié est tel que les constituants ont même chaleur de vaporisation.

Il vient alors

$$G = G_0; \qquad C_L = C_G = C_m;$$

d'où

$$\frac{C_m Z}{G_0} = \int_{y_B}^{y_H} \frac{dy}{y_G - x_L}.$$

Le terme $C_m Z/G_0$ précise combien de fois le débit ascendant de vapeur G_0 issu du bouilleur est rectifié dans la colonne.

Les hypothèses simplificatrices supplémentaires qu'on peut aussi retenir sont :

$$(1) \quad y_G(x) = y^*.$$

Le courant gazeux principal est en écoulement turbulent.

$$(2) \quad x_L(y) = y.$$

La condensation partielle à la pression atmosphérique est un procédé d'enrichissement inefficace.

Ces hypothèses retenues font donc intervenir au deuxième membre de l'équation (4) l'intégrale représentative du nombre d'unités de transfert.

En rectification non adiabatique, compte tenu des hypothèses citées, l'équation (3) devient

$$\frac{C_G}{C_G - C_L} \operatorname{Log}\left(1 + \frac{C_G - C_L}{G_0} Z\right) = \int_{y_B}^{y_H} \frac{dy}{y^* - y}.$$

En posant $C_L - C_G = c$, nous sommes amené à étudier la fonction de la variable c :

$$E = \frac{kc - C_m}{c} \operatorname{Log}\left(1 - \frac{cZ}{G_0}\right).$$

La fonction E a été étudiée pour différentes valeurs du paramètre k et du paramètre $E_a = C_m Z/G_0$. L'indice a indique le régime adiabatique, k est un nombre sans dimension dont l'intervalle de variation est (0, 1).

Nous obtenons cinq formes de courbes suivant les valeurs des paramètres :

— courbe à croissance monotone;

— courbe à décroissance monotone;

— courbe avec minimum pour une valeur positive de la chaleur fournie;

— courbe avec minimum pour une valeur négative de la chaleur fournie, c'est-à-dire pour une certaine quantité de chaleur soustraite;

— courbe avec minimum sur l'axe des ordonnées.

Ce dernier cas graphique impliquerait que le régime de protection adiabatique est toujours moins efficace qu'un régime d'apport ou de retrait calorifique sur les parois latérales de la colonne.

On peut en outre se rendre compte que les grandes valeurs de k correspondent à des effets rectificateurs moins importants (courbes à croissance moins accusée). De plus pour les grandes valeurs de k l'influence de c sur E décroît. Un méplat très apparent est visible pour $k = 0,5$. Ce nombre correspond à l'hypothèse le plus probable; les courbes, représentations de C_L et C_G en fonction de c, sont alors symétriques par rapport à l'axe des abscisses.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) E. BYRON, J. R. BOWMAN et J. COULL, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1951, p. 1002.
(2) C. K. DONNEL et R. M. KENNEDY, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 2327.
(3) H. BRUSSET, J. PEUSCET et J. C. LEVAIN, *Brit. Chem. Eng.*, 8 (II), 1963, p. 746.

(Centre de Recherches de Chimie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, rue Montgolfier, Paris, 3e.)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Le comportement idéal, partiel, du système binaire, nitrate de potassium-nitrate de baryum.* Note (*) de M. **Yves Doucet** et Mlle **Catherine Vallet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le tracé du liquidus du système a mis en évidence un eutectique simple. L'étude thermodynamique conduit à un comportement idéal de la solution pour des fractions molaires inférieures à 0,133 en nitrate de baryum, et inférieures à 0,5 en nitrate de potassium. La variation du potentiel chimique du sel de baryum est expliquée par l'apparition de lacunes, lors du mélange d'un nitrate alcalin avec un nitrate alcalinoterreux.

Nous avons établi, par la méthode déjà décrite (1), la courbe du liquidus dans le domaine de concentrations compatible avec la décomposition du nitrate de baryum à l'approche de son point de fusion.

La température de fusion du nitrate de potassium pur, Merck, se situe à 334,4°C, en accord avec nos précédentes déterminations (2). L'eutectique se place à 287°C pour une composition $N_{Ba} = 0,133$; $N_K = 0,867$, ce qui est conforme aux données de la littérature [(3), (4)]. La concentration maximale explorée en nitrate de baryum est de l'ordre de $N_{Ba} = 0,6$. Le reste de la courbe a été extrapolé avec soin et nous a permis de conclure à une température de fusion de 592°C, pour le nitrate de baryum pur, valeur admise généralement [(5), (6)].

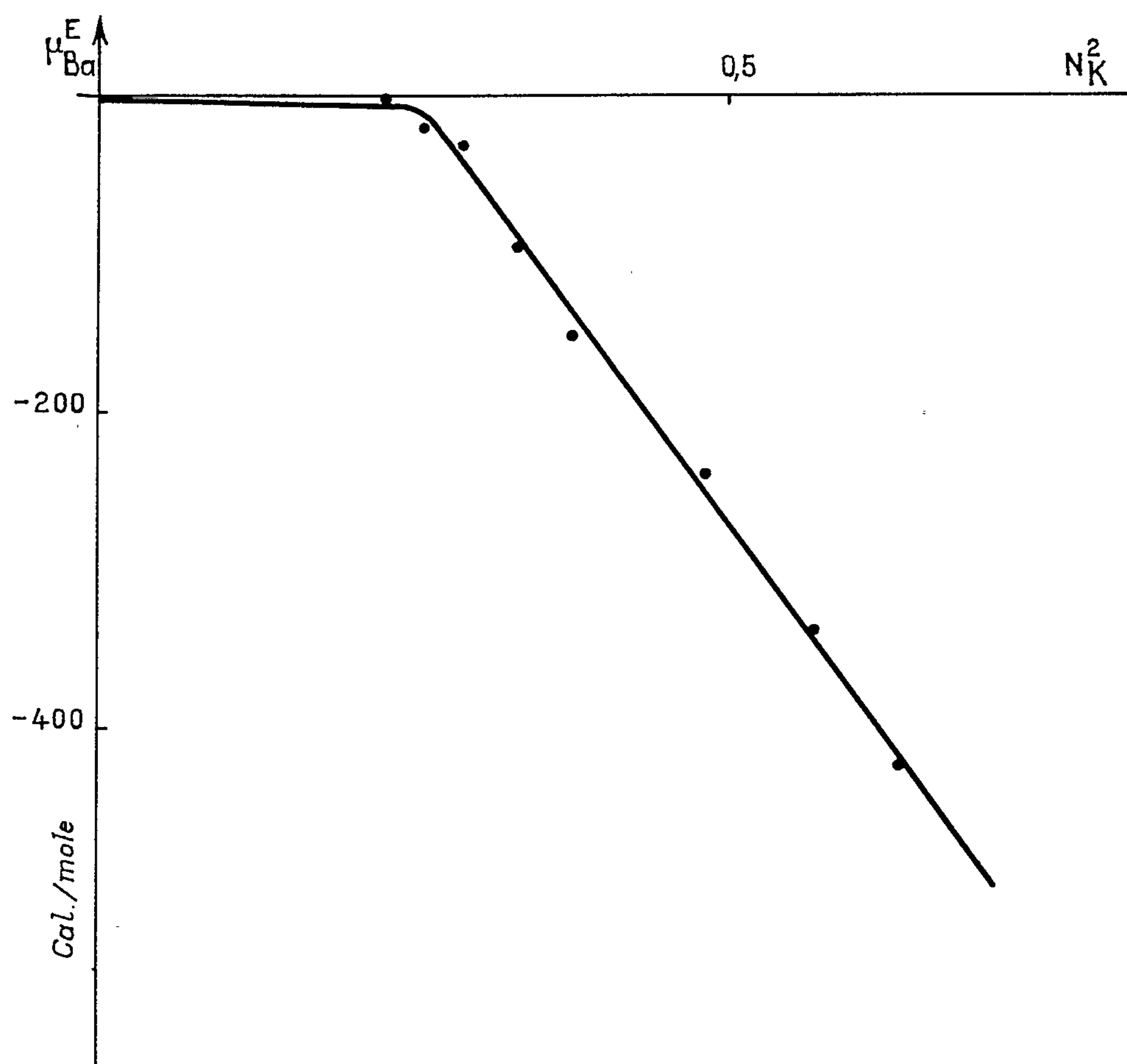
Cryométrie de la branche où KNO_3 *est le solvant.* — Pour déterminer la courbe idéale, avec un ion distinct,

$$\text{Log}_e N_K = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \text{Log}\frac{T_0}{T}\right),$$

nous avons pris $L_K = 2\,435$ cal/mole et $\Delta C = 0,7$ cal/mole.deg, valeurs critiques de K. K. Kelley (7). Le coefficient d'activité du solvant KNO_3 en a été déduit. Il diminue de 1 à 0,972 seulement, pour la concentration eutectique. Les solutions sont donc pratiquement idéales. On peut dire, en effet; *a.* qu'il n'y a pas d'entropie configurationnelle d'excès, les ions K^+ et Ba^{++} ayant même dimension (1,33 et 1,34 Å); *b.* qu'il n'y a pas d'enthalpie d'excès, l'effet de charge signalé par Cantor (8) étant négligeable comme l'a montré Førland (9) pour de si faibles concentrations en cations divalents.

Cryométrie de la branche où $Ba(NO_3)_2$ *est le solvant.* — La détermination de la chaleur de fusion du nitrate de baryum par voie cryométrique paraît peu sûre, étant donnée l'étendue de l'extrapolation à faire. Il nous a semblé préférable d'utiliser la valeur donnée par O. J. Kleppa (10) pour l'entropie de fusion de ce nitrate : 11,5 cal/mole.deg. La chaleur de fusion est alors 9 947 cal/mole, soit une constante cryométrique de 39,3 tout à fait compatible avec la partie de la courbe $\Delta T/m = f(m)$ expérimentalement trouvée.

La différence des chaleurs spécifiques $\Delta C = C_l - C_s$ n'est pas, à notre connaissance, donnée par la littérature. Nous avons extrapolé la courbe $C_s = f(T)$ fournie par Shomate [11] jusqu'à la température de fusion, ce qui donne $C_{865} = 61$ cal/mole.deg. En supposant que la règle $C_l/C_s = 1,1$ s'applique à ce nitrate [12], on en tire $\Delta C = 9,76$ cal/mole.deg.



Les valeurs du coefficient d'activité rationnel du nitrate de baryum, par comparaison entre les valeurs expérimentales et idéales, sont alors :

f_{Ba}	1	1	1	0,976	0,957	0,943	0,903	0,892
N_{Ba}	0,56	0,53	0,49	0,46	0,44	0,39	0,37	0,36
f_{Ba}	0,866	0,855	0,840	0,824	0,770	0,740	0,712	
N_{Ba}	0,34	0,31	0,29	0,24	0,23	0,22	0,21	

Les courbes expérimentale et idéale restent confondues ou très proches l'une de l'autre pour des concentrations assez fortes en KNO_3 ($N_K = 0,6$).

La variation du potentiel chimique d'excès du nitrate de baryum est significative. Pratiquement nul jusqu'à $N_K = 0,5$, il varie ensuite linéairement avec N_K^2, comme le montre la figure ci-dessus. Or le potentiel chimique

est fonction des interactions ioniques dans le mélange : une valeur plus négative traduit une stabilisation. La brusque cassure incite à penser que, pour des concentrations $N_K > 0{,}5$, il se produit un réarrangement structural dans le sens d'une stabilisation.

Cette hypothèse est plausible, si l'on se représente le milieu $Ba(NO_3)_2$ fondu comme un réseau cristallin comprenant un plus grand nombre de « lacunes » ou sites vides. L'addition de molécules de KNO_3 se fera par remplacement dans un site Ba^{++}, de Ba^{++} par K^+, mais, pour chaque K^+ ajouté, il y aura apparition d'un site anionique vide. Il est logique de penser que, pour de faibles concentrations en nitrate de potassium, le nombre de lacunes introduit sera négligeable devant le nombre de celles préexistantes dans le nitrate de baryum liquide, pur. Nous pourrons décrire thermodynamiquement le mélange sans faire intervenir « l'effet de charge ». Dès lors, le comportement idéal des deux branches aux faibles concentrations s'explique par les dimensions semblables des deux cations. Cette propriété avait d'ailleurs été signalé par Ubbelhode ([13]) à partir de mesures de volumes d'excès.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

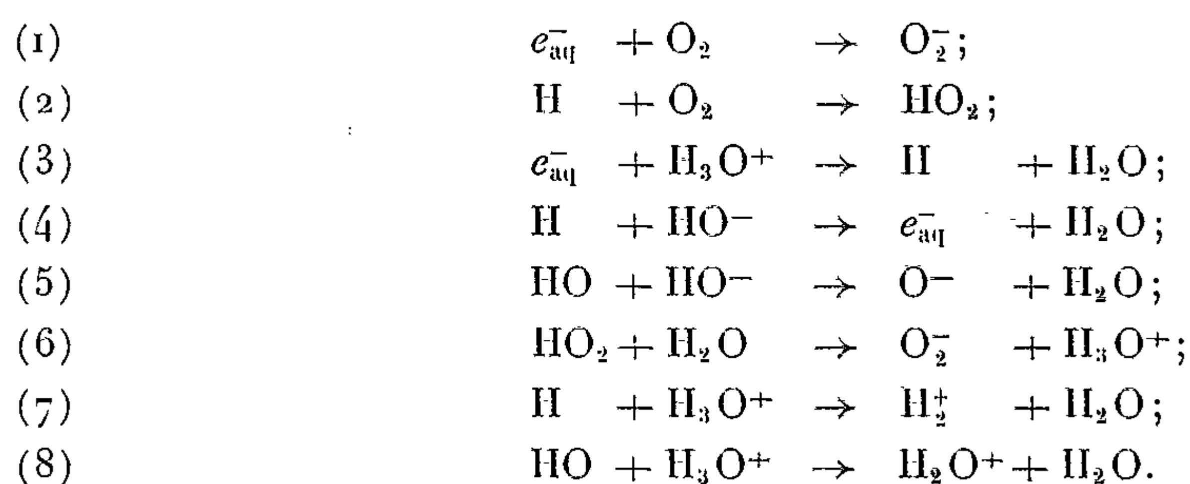
([1]) Y. Doucet, *Techniques modernes et applications à la Cryométrie*, Dunod, Paris, 1959, p. 77.
([2]) Y. Doucet et C. Vallet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1517.
([3]) Harkins et Clark, *J. Amer Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 1816.
([4]) M. M. Markowitz, J. E. Ricci et P. J. Wintemitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3482.
([5]) K. Laybourn, W. M. Madgin et D. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, p. 139.
([6]) V. E. Plyuschev, I. B. Markina et L. P. Shklover, *Zh. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 1613.
([7]) K. K. Kelley, *U. S. Mines Bull.*, 1936, p. 393.
([8]) St. Cantor, *J. Phys. Chem.*, 65, nº 2, 1961, p. 2208.
([9]) T. Förland, *Disc. Far. Soc.*, nº 32, 1962, p. 132.
([10]) O. J. Kleppa et S. V. Meschel, *J. Phys. Chem.*, 67, nº 4, 1963, p. 902.
([11]) C. H. Shomate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 928.
([12]) J. O'M. Bockris et N. E. Richards, *Proc. Roy. Soc.*, A, 241, 1957, p. 44.
([13]) Cleaver, Rhodes et A. R. Ubbelhode, *Proc. Roy. Soc.*, A, 262, 1961, p. 435.

(*Laboratoire de Thermodynamique,*
Faculté des Science, place Victor Hugo, Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE DES RADIATIONS. — *Rôle des espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau dans la saturation des doubles liaisons carbone-carbone.* Note (*) de M. CLAUDE NOFRE, Mlle YVONNE LE ROUX et M. ANDRÉ CIER, transmise par M. René Fabre.

L'influence du pH ou de l'oxygène sur la formation des acides succinique, malique et tartriques par radiolyse γ de solutions aqueuses d'acide fumarique a été étudiée; seules les espèces H et OH permettent le découplement de la double liaison carbone-carbone en un radical carboné apte à réagir avec e^-_{aq} ou O_2.

Il est maintenant établi (1) que lors de la radiolyse de l'eau trois espèces chimiquement très actives sont libérées, le radical hydroxyle (OH), l'électron hydraté (e^-_{aq}) et l'atome d'hydrogène (H), avec des valeurs G (nombre d'espèces ou de molécules formées pour 100 eV absorbés) égales, avec les rayons γ, à 2,59, 2,58 et 0,55 respectivement (2). Ces espèces peuvent être modifiées par réaction avec l'oxygène dissous [réactions (1) et (2)] ou, sous l'influence du pH [réactions (3) à (6)], par interconversion des espèces réductrices (e^-_{aq}, H) et transformation des espèces oxydantes (OH, O_2H) en espèces supposées essentiellement réductrices (O^-, O_2^-), ou par d'autres réactions [(7) et (8)] encore contestées cependant [(3), (4)] :



(1) $e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^-$;

(2) $H + O_2 \rightarrow HO_2$;

(3) $e^-_{aq} + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$;

(4) $H + HO^- \rightarrow e^-_{aq} + H_2O$;

(5) $HO + HO^- \rightarrow O^- + H_2O$;

(6) $HO_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_3O^+$;

(7) $H + H_3O^+ \rightarrow H_2^+ + H_2O$;

(8) $HO + H_3O^+ \rightarrow H_2O^+ + H_2O$.

Notons que si les constantes de vitesse des réactions (1) à (3) sont voisines ($\sim 2.10^{10} M^{-1} s^{-1}$ à 20°C), celle de la réaction (4) est plus faible ($\sim 2.10^7$) (4); quant au pK des espèces ionisables [réactions (4) à (6)], il serait voisin de 11 pour H, compris entre 10 et 11 pour OH et proche de 4,3 pour O_2H [(3), (4)].

Le but de ce travail est d'établir le rôle de ces espèces dans l'attaque des doubles liaisons carbone-carbone par l'étude de l'influence du pH ou de O_2 sur les réactions d'hydrogénation, d'hydratation ou d'hydroxylation d'un substrat insaturé, l'acide fumarique, connu pour réagir avec OH (5), H (6) et e^-_{aq} (7). Nous avons observé, avec les techniques analytiques préalablement décrites (5), que l'acide fumarique en solution aqueuse, soumis aux rayons γ, conduit, entre autres produits, aux acides malique, malonique et succinique par irradiation sous azote, auxquels s'ajoutent en présence d'oxygène, les acides tartriques (racémique et méso) et tartronique. Seuls ont été dosés ici les produits d'oxydation ou de

réduction primaires de l'acide fumarique : acides tartriques, malique et succinique.

L'étude quantitative a été effectuée sur des solutions aqueuses d'un mélange d'acide fumarique non radioactif (10^{-3} M) et marqué 2,3 ^{14}C (0,12 mCi/l pour une activité spécifique de 1,6 mCi/mmole), acidifiées par H_2SO_4 ou alcalinisées par NaOH suivant le pH désiré, placées dans des tubes en équilibre avec l'air ou scellés sous azote, et irradiées aux rayons γ(^{60}Co) à 90 000 rad (débit, 900 rad/mn déterminé par dosimétrie au sulfate ferreux). Les produits ont été séparés par chromatographie

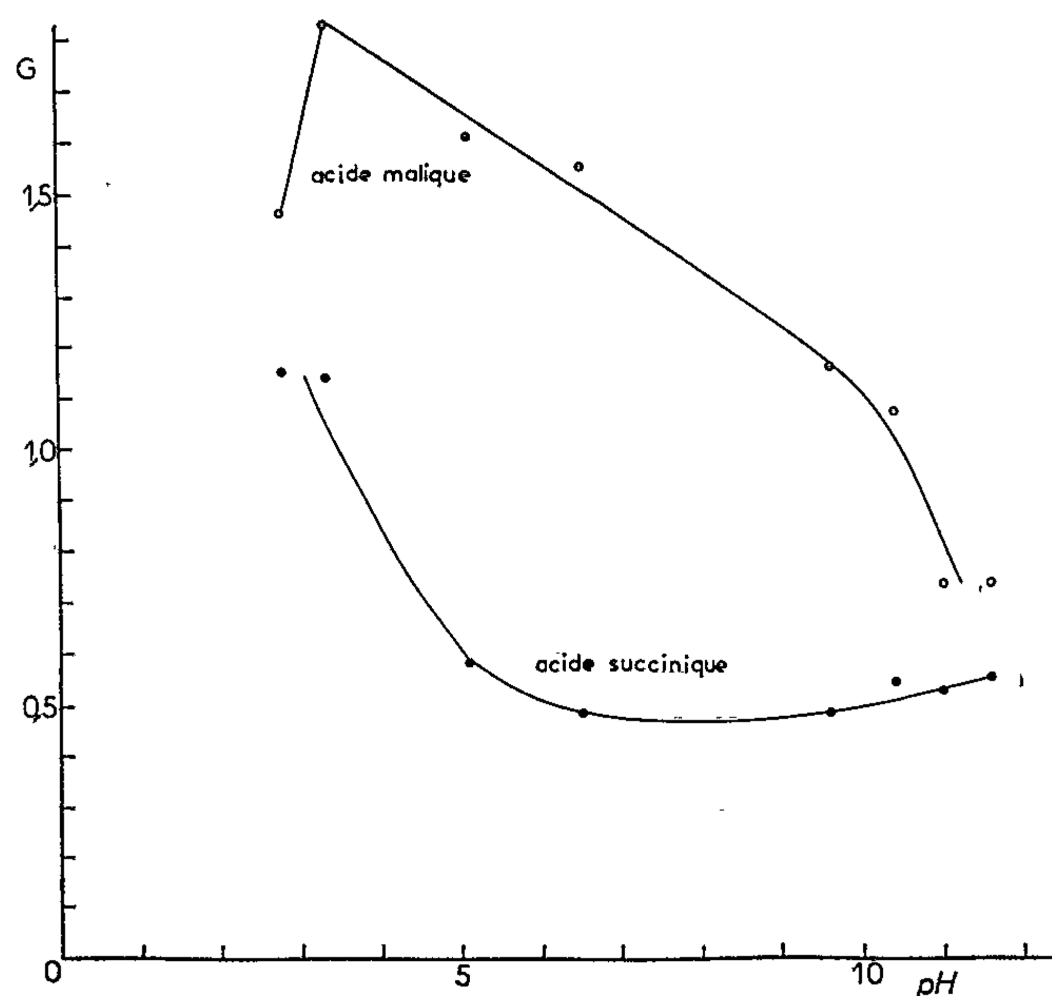


Fig. 1.

sur papier Whatman n° 1, en technique monodimensionnelle descendante avec écoulement continu dans deux systèmes solvants, *n*-butanol-acide formique (7 : 3)-eau à saturation, et *n*-propanol-ammoniaque (6 : 4), et dosés par radiochromatographie quantitative (appareil Tracerlab).

Les résultats obtenus, exprimés en valeur G en fonction du pH, sont portés sur les figures, pour des pH allant de 2,75 à 11,60 pour les irradiations sous azote, et de 2,75 à 6,60 (acides tartriques) ou 11,15 (acides malique et succinique) pour les irradiations sous air; les dosages sont actuellement en cours pour les pH inférieurs ou supérieurs à ces domaines.

Sous azote (*fig.* 1), le G de l'acide succinique est augmenté par les pH acides [réaction (3)], pendant qu'aux pH > 6 il reste pratiquement constant ($\sim$ 0,5), voisin de celui admis pour H, ce qui montre que la fixation de H sur la double liaison est l'étape qui contrôle quantitativement la réaction, e_{aq}^- ne pouvant intervenir que dans la deuxième phase de

la réduction (par formation d'un carbanion suivie d'une protonation); notons qu'aux pH > 10 la réaction (4) ne joue pas, en accord avec les données des constantes de vitesse. Pour l'acide malique, G ne varie que faiblement dans les pH acides (la petite variation observée peut s'expliquer par une certaine participation de H), mais diminue en milieu alcalin, surtout à pH 11 conformément au pK estimé du radical OH [réaction (5)]; l'espèce découplante est donc principalement OH, e_{aq}^- n'intervenant ici qu'au deuxième stade de la réaction. Donc, à pH ∼ 7, 80 % au moins (G > 2) des électrons réagissent avec des radicaux carbonés résultant du découplement des doubles liaisons par des espèces atomiques ou radicalaires.

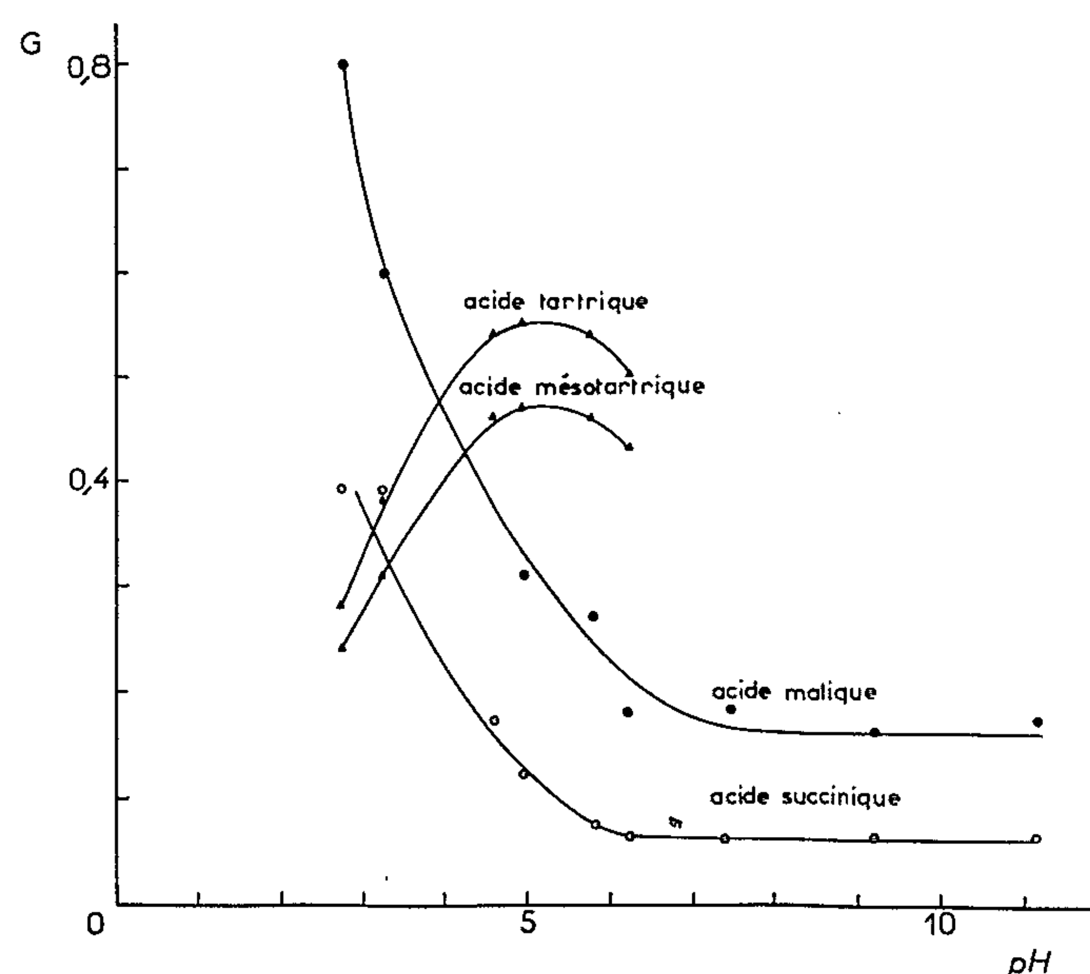


Fig. 2.

Sous air (*fig.* 2) les G des acides succinique et malique sont tous deux favorisés aux pH acides, ce qui montre que H est dans les deux cas l'agent découplant, et sont constants en milieu neutre ou alcalin, l'attaque secondaire étant due à des espèces non ionisables, e_{aq}^- pour l'acide succinique (par analogie avec les résultats antérieurs) et O_2 pour l'acide malique (avec formation d'un peroxyde ultérieurement réduit en alcool, en partie peut-être par e_{aq}^-). Pour les acides tartriques, ils ne peuvent logiquement résulter que d'un découplement par le radical OH, l'attaquant secondaire étant O_2 (puisque ces acides ne se forment pas en absence d'oxygène). Remarquons que le G des acides tartriques (comme celui d'ailleurs de l'acide malique sous azote) diminue significativement aux bas pH, ce qui pourrait s'expliquer, malgré de très valables arguments contraires [(3), (4)], par l'intervention de la réaction (8), en supposant une réactivité différente de H_3O^+ et de OH avec la double liaison.

En conclusion de cette étude, il ressort que parmi les espèces issues de la radiolyse de l'eau seules H et OH assurent le découplement des doubles liaisons carbone-carbone des groupements carbonyles $\alpha\beta$ insaturés, avec formation d'un radical libre carboné qui réagit avec e_{aq}^- ou O_2, les espèces e_{aq}^-, O^-, O_2^- ou O_2H ne jouant aucun rôle dans le découplement; en outre, les résultats obtenus, tout en confirmant qu'à pH neutre l'atome H est bien formé dans les produits de radiolyse de l'eau ($G \geq 0,5$), montrent que le pouvoir découplant du radical OH est atténué par les pH acides, peut-être par sa protonation en ion moléculaire [8].

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) *Voir*, par exemple : *Basic Mechanisms in the Radiation Chemistry of Aqueous Media* (*Proceedings of a Conference*), *Radiation Research*, Suppl. 4, Academic Press., New York, 1964.

(2) C. J. Hochanadel et R. Casey, *Radiation Research*, 25, 1965, p. 198 (Abstracts).

(3) J. H. Baxendale, *Radiation Research*, Suppl. 4, 1964, p. 114.

(4) H. A. Schwarz, in *Advances in Radiation Biology* (L. G. Augenstein, R. Mason et H. Quastler, éd.), Academic Press, New York, 1, 1964, p. 1.

(5) C. Nofre, Y. Le Roux, L. Gondot et A. Cier, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 2451.

(6) R. J. Cook, J. R. Rowlands et D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3520.

(7) E. J. Hart, S. Gordon et J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1271.

(8) Mlle Chataigner a apporté sa collaboration technique à ce travail.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées,*
Division de Chimie et Pharmacologie,
108, *boulevard Pinel, Lyon*, 3e, *Rhône*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Action de la ségrégation des impuretés sur la structure de l'interface d'oxydation d'un fer pur industriel.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous étudions la structure de l'interface d'oxydation du fer Armco oxydé dans un mélange H_2-H_2O. La forme de l'interface et la structure de l'oxyde proche du métal dépendent considérablement de la température de l'oxydation et de la composition du mélange oxydant. Les phénomènes sont bien plus complexes que dans le cas des fers plus purs précédemment étudiés : en effet, ici plusieurs impuretés, cuivre, nickel et arsenic, combinent leur action sur l'interface.

Nous avons précédemment étudié la structure de l'interface métal-oxyde obtenu par oxydation du fer pur dans des mélanges H_2-H_2O (1). En particulier nous avons constaté que la ségrégation des impuretés résiduelles entraîne la formation d'irrégularités à l'interface et la modification de la structure de l'oxyde au voisinage du métal. L'interface ne peut alors rester parfaitement rectiligne que dans des conditions bien précises. Dans un fer de pureté courante, l'action des impuretés sur l'interface doit prendre une importance considérable et les phénomènes doivent être particulièrement complexes. Le but de cette Note est d'étudier sur un exemple précis les divers aspects présentés par l'interface et de les relier, le cas échéant à l'action des diverses impuretés.

Nous avons envisagé le cas du fer Armco oxydé entre 800 et 1050°C dans des mélanges oxydants dont le rapport des pressions partielles P_{H_2O}/P_{H_2} est compris entre 1 et 6. Refroidis par trempe, les échantillons sont ensuite

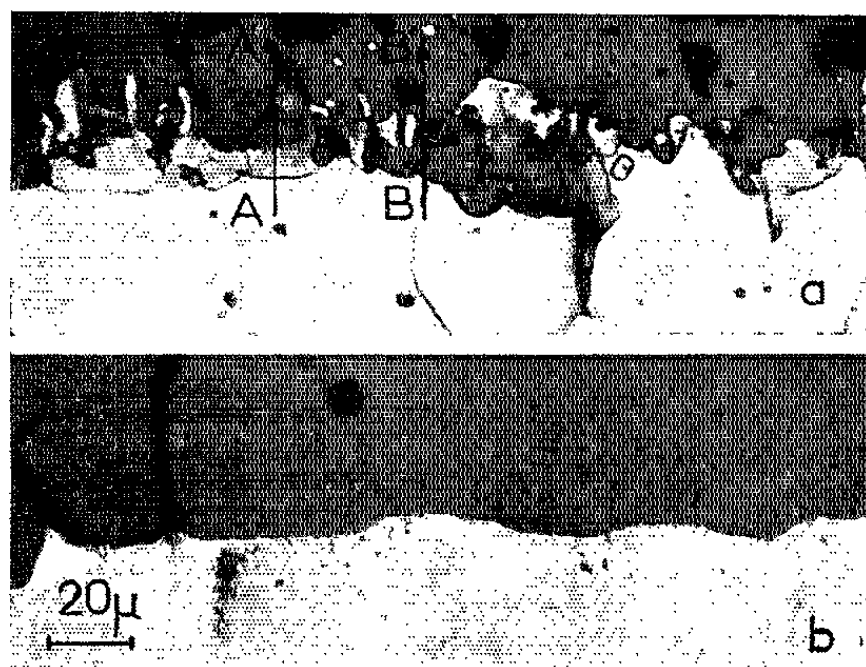


Fig. 1. — Oxydation à 950°C; épaisseur de l'oxyde : 500 µ.

(*a*) $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$. L'oxyde pénètre dans les joints de la couche superficielle de fer α et l'interface devient très irrégulier. Le long de B B', l'enrichissement en impuretés n'est pas décelable à la microsonde. Il faut noter la ségrégation importante dans les anciens joints du fer γ.

(*b*) $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1$. La couche de fer α n'existe pas : les petits cristaux d'oxyde et les irrégularités de l'interface ne se forment plus.

examinés au microscope optique après enrobage, polissage mécanique et attaque micrographique. La microsonde électronique permet de mettre en évidence une ségrégation importante de cuivre, de nickel et d'arsenic dans la couche métallique superficielle. La teneur moyenne initiale de ces impuretés, exprimée en 10^{-6}, est respectivement 1000, 590 et 280. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la ségrégation du soufre (initialement 260.10^{-6}) bien que celle-ci soit probable. Cette ségrégation doit apparaître sous forme de précipités de sulfure difficilement décelables à la microsonde ([2]).

Lorsque l'oxydation est effectuée au-dessous de 910°C (point de transformation α-γ du fer), une couche de fer γ apparaît à l'interface sous

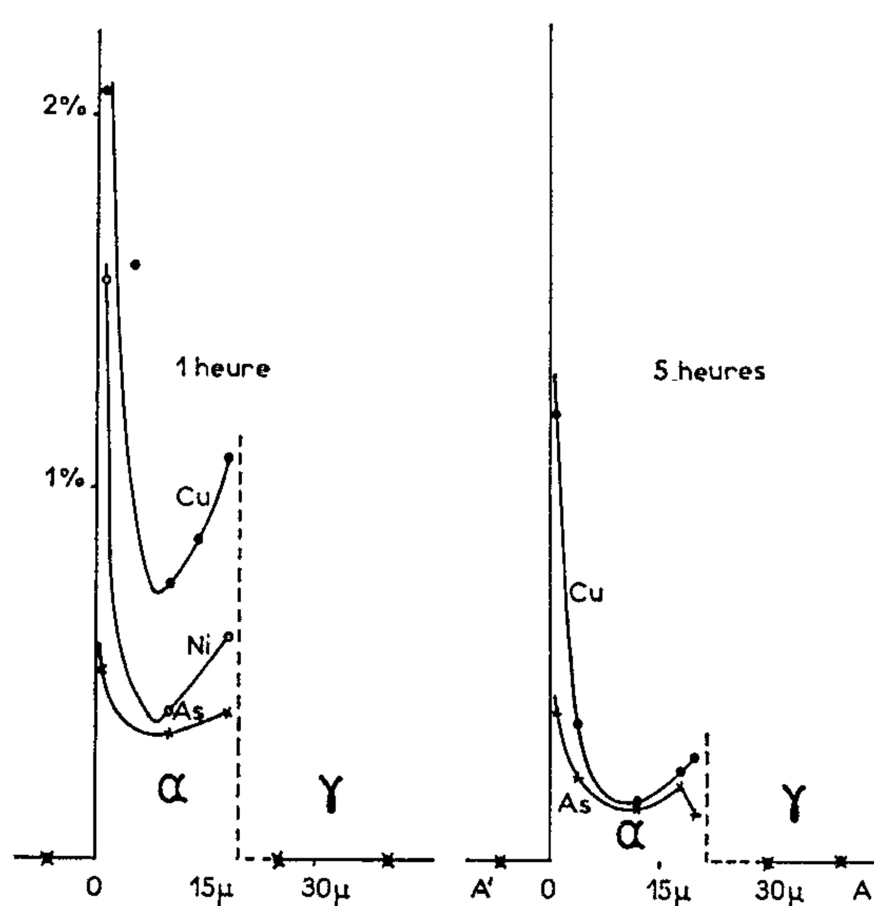


Fig. 2. — Analyse des impuretés au voisinage de l'interface. Après 5 h d'oxydation (courbe A A', voir fig. 1) le nickel n'est plus décelable que dans les globules. Ce phénomène est sans doute lié à une diminution de la vitesse de l'oxydation. Il faut noter que l'action de l'arsenic sur le fer γ est plus grande que ne le prévoient les courbes d'équilibre ([4]).

l'action de l'enrichissement superficiel en nickel et en cuivre. En même temps une deuxième couche d'oxyde se développe au voisinage du métal. Cette couche d'oxyde secondaire, constituée de petits cristaux, est riche en porosités et en inclusions métalliques. L'apparition de ces phénomènes peut être commodément observée dans le cas des fers purs. Nous avons ainsi précédemment montré que cette deuxième couche d'oxyde est due à une oxydation préférentielle le long des joints de la couche superficielle de fer γ ([1]).

Par contre, au-dessus de 910°C, le comportement du fer Armco est nettement différent de celui des fers plus purs. C'est ainsi que, loin de devenir rectiligne, la structure de l'interface obtenu à 950°C ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$)

est pratiquement identique à celle que nous avons observée à 850°C : de grandes irrégularités accompagnées d'une couche poreuse d'oxyde secondaire apparaissent à l'interface. Nous avons donc pensé qu'une phase, constituée cette fois de fer α, devait apparaître à l'interface sous l'action de l'arsenic comme cela a déjà été observé dans le cas d'un alliage fer-arsenic ([3]). Cette couche superficielle de fer α jouerait à 950°C un rôle analogue à celui de la couche de fer γ à 850°C. L'examen micrographique et la microsonde révèlent effectivement l'existence de cette phase dans la couche métallique superficielle (*fig.* 1 *a* et 2). Après quelques heures d'oxydation, cette couche de fer α ne subsiste plus qu'à l'intérieur d'irrégularités particulièrement développées. Cette ségrégation préférentielle des

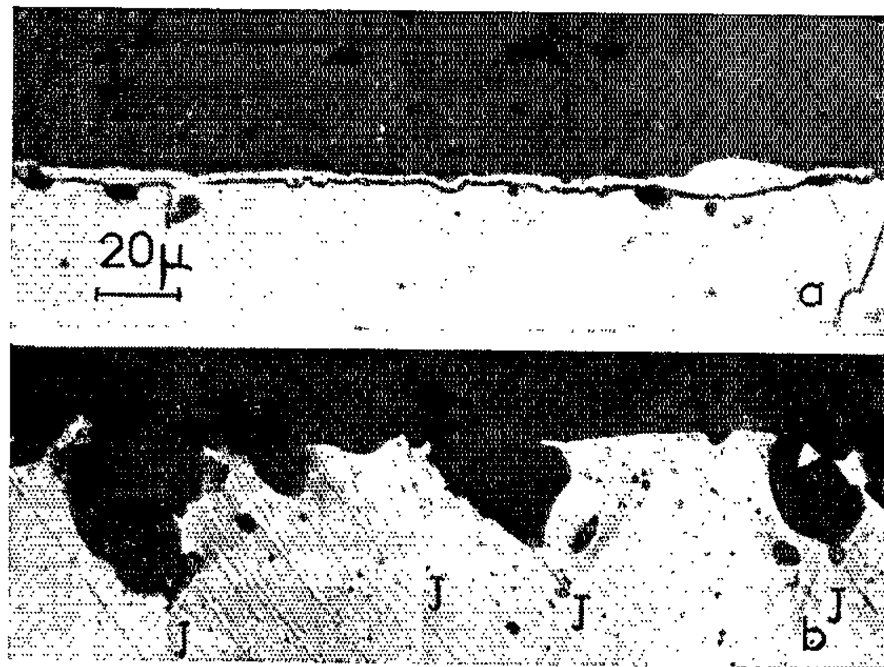


Fig. 3. — Oxydation à 1050°C; épaisseur de l'oxyde : 500 μ.

(*a*) $P_{H_2O}/P_{H_2} = 5,5$. L'interface tend à rester rectiligne malgré l'existence de la couche de fer α.

(*b*) $P_{H_2O}/P_{H_2} = 1$. L'oxyde pénètre largement dans les joints de grains du métal J.

impuretés ainsi que l'aspect anormal des courbes d'enrichissement indiquent que la diffusion latérale des impuretés devient prépondérante dès que des irrégularités naissent à l'interface.

La vitesse de l'oxydation a une grande influence sur ces phénomènes. C'est ainsi que lorsque le rapport des pressions partielles du mélange oxydant devient assez faible, la couche de fer α disparaît et l'interface tend à devenir rectiligne (*fig.* 1 *b*). Toutefois, si la durée de l'oxydation est suffisante, il apparaît alors une pénétration intergranulaire de l'oxyde analogue à celle que nous avons décrite dans le cas du fer électrolytique (*fig.* 3 *b*) ([1]). Cette pénétration intergranulaire de l'oxyde caractérise les oxydations effectuées à faible vitesse et se produit quelle que soit la température entre 910 et 1050°C dès que disparaît la couche superficielle de fer α.

Lorsque le mélange gazeux utilisé est très oxydant, la température de l'oxydation a une grande influence sur la forme de l'interface. C'est ainsi

qu'à 1050°C l'interface tend à rester rectiligne même lorsque la vitesse d'oxydation est suffisante pour faire apparaître la couche de fer α ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 6$) (*fig.* 3 *a*). Nous pensons que la concentration des impuretés à l'interface même devient trop faible pour agir sur la vitesse de l'oxydation lorsque la température est suffisamment élevée. La vitesse de diffusion des impuretés inoxydables devrait donc augmenter plus rapidement que la vitesse de l'oxydation lorsque la température augmente. Nous savons que c'est effectivement le cas du nickel ([5]).

En résumé, l'interface présente un certain nombre d'aspects bien caractéristiques :

Lorsque l'oxydation est effectuée dans un mélange faiblement oxydant, l'interface est caractérisé par de grandes pénétrations d'oxyde dans les joints de grains du métal.

Pour des mélanges plus oxydants, la ségrégation des impuretés entraîne un changement de phase de la couche métallique superficielle. Dans ces conditions, des irrégularités apparaissent à l'interface et une couche d'oxyde secondaire se développe au voisinage du métal. La diffusion latérale des impuretés provoque alors une ségrégation très hétérogène et un développement important des irrégularités.

Enfin, l'interface tend à rester rectiligne lorsque la température de l'oxydation est supérieure à 1000°C et que le mélange est suffisamment oxydant.

Ainsi la structure de l'interface dépend considérablement de la température et de la vitesse de l'oxydation, car ces facteurs agissent fortement sur la ségrégation des impuretés.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

([1]) J. Maldy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1500 et 259, 1964, p. 372 et 1627.
([2]) Ch. de Beaulieu et M. Cagnet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 539.
([3]) F. Vodopivec, A. Kohn, J. Philibert et J. Manenc, *Rev. Métal*, 60, 1963, p. 801.
([4]) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, New York, 1958.
([5]) K. Hirano, M. Cohen et B. L. Averbach, *Acta Mét.*, 9, 1961, p. 440.

(*Centre d'Études de Chimie Métallurgique,*
15, rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la température d'austénitisation sur les caractéristiques mécaniques à la température ambiante des aciers à bas carbone à faible addition de niobium* (< 0,1 %). Note (*) de MM. **Pierre Mandry**, **Marc Grumbach** et **André Constant**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'évolution des caractéristiques mécaniques d'aciers industriels au niobium et d'alliages synthétiques Fe-C-Nb en fonction de la température d'austénitisation a été étudiée. On a constaté qu'après austénitisation à basse température (< 1000°C) le niobium agit essentiellement sous forme de précipités coalescés alors qu'après austénitisation à très haute température (1300°C) et refroidissement relativement rapide (1° c/s environ) il agit exclusivement sous forme de microprécipités intracristallins de carbonitrures de niobium.

Le niobium, en très faibles quantités (< 0,1 %) élève plus ou moins les caractéristiques mécaniques de l'acier selon le traitement thermique subi. On sait par exemple qu'une normalisation (austénitisation à basse température, suivie d'un refroidissement à l'air) réduit d'une façon sensible les caractéristiques de traction ainsi que la température de transition ductile — fragile de l'acier brut de laminage. Ces effets sont généralement attribués à l'existence dans la matrice de précipités mal définis de carbonitrures de niobium [(1) à (3)].

Étant donné que la dissolution de ces précipités dans l'austénite nécessite des températures relativement élevées (> 1000°C) nous avons étudié l'effet de la température d'austénitisation suivie d'un refroidissement à l'air sur les caractéristiques mécaniques d'aciers à bas carbone à faible addition de niobium.

Des éprouvettes de traction et de résilience (Charpy V) ont été prélevées (sens du laminage) dans des coupons (90 × 180 × 15 mm) de tôles laminées à chaud d'aciers industriels semi-calmés au silicium (tableau I). Ces coupons ont été préalablement austénitisés pendant 30 mn à différentes températures (920, 1000, 1100, 1200 et 1300°C) puis refroidis à l'air (à la vitesse de 1°C/s environ dans le domaine 850-500°C).

La figure 1 fait apparaître une élévation de la limite d'élasticité et surtout de la résistance à la traction, à mesure que la température d'austénitisation

TABLEAU I.

	Compositions chimiques en poids (%).								Grosseur de grain ferritique A. S. T. M. — Température (°C) d'austénitisation (30 mn).				
Acier.	C.	N.	Mn.	Si.	P.	S.	O.	Nb.	920.	1000.	1100.	1200.	1300.
1...	0,145	0,0033	0,72	0,07	0,021	0,017	0,011	0	7-8	7	7	1	1
2...	0,145	0,0028	0,70	0,09	0,021	0,017	0,011	0,033	10	8	8	1-6	1
3..	0,165	0,0036	0,65	0,09	0,025	0,010	0,018	0,062	10	10	8	2-6	1

s'élève; ces effets, d'autant plus sensibles que la teneur en niobium est élevée, s'accompagnent d'une importante baisse de ductilité. Cette fragilisation due au niobium a pu être confirmée par le tracé des courbes de transition des aciers 1 et 2 après austénitisation de 30 mn à 920°C d'une part et à 1300°C d'autre part (tableau II); alors que dans le cas de l'acier sans niobium (acier 1) les températures de transition correspondant aux deux traitements sont décalées d'environ 40°C, cet écart est de l'ordre de 90°C dans le cas de l'acier au niobium (acier 2).

TABLEAU II.

Acier.	Température (°C) de transition ductile-fragile (en long) après traitement à 920° C.		1300°C.	
1	–	–18	+22	–
2	–25	–	–	+65

Pour confirmer et compléter les résultats précédents, nous avons déterminé les caractéristiques de traction d'alliages synthétiques Fe-C-Nb à teneurs croissantes en niobium (tableau III) après austénitisation de 24 h à 920°C d'une part et 1 h à 12000°C d'autre part. Ces coulées ont été élaborées au four H.F. sous forme de lingots de 3 kg environ, puis transformées par laminage en largets de 14 mm d'épaisseur.

TABLEAU III.

Alliage.	Compositions chimiques en poids (%.10³). C.	N.	O.	Nb.
A	115	3	7	0
B	115	3	7	23
C	115	3	7	50
D	115	3	3	70

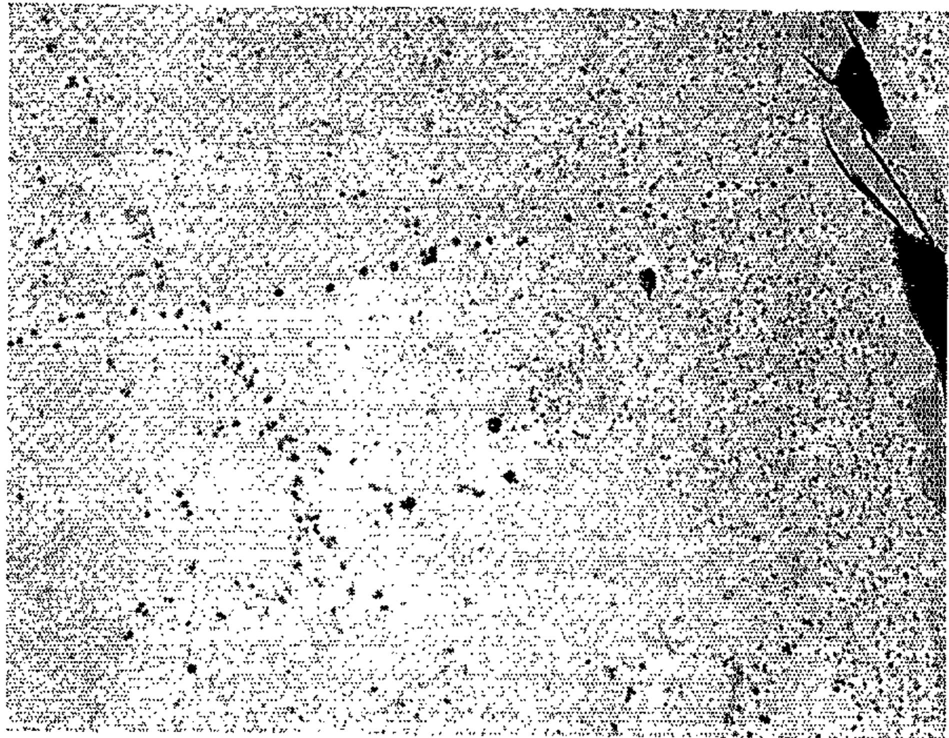
La figure 2 confirme bien que l'effet favorable du niobium sur les caractéristiques de traction augmente avec la température d'austénitisation

EXPLICATION DES PLANCHES.

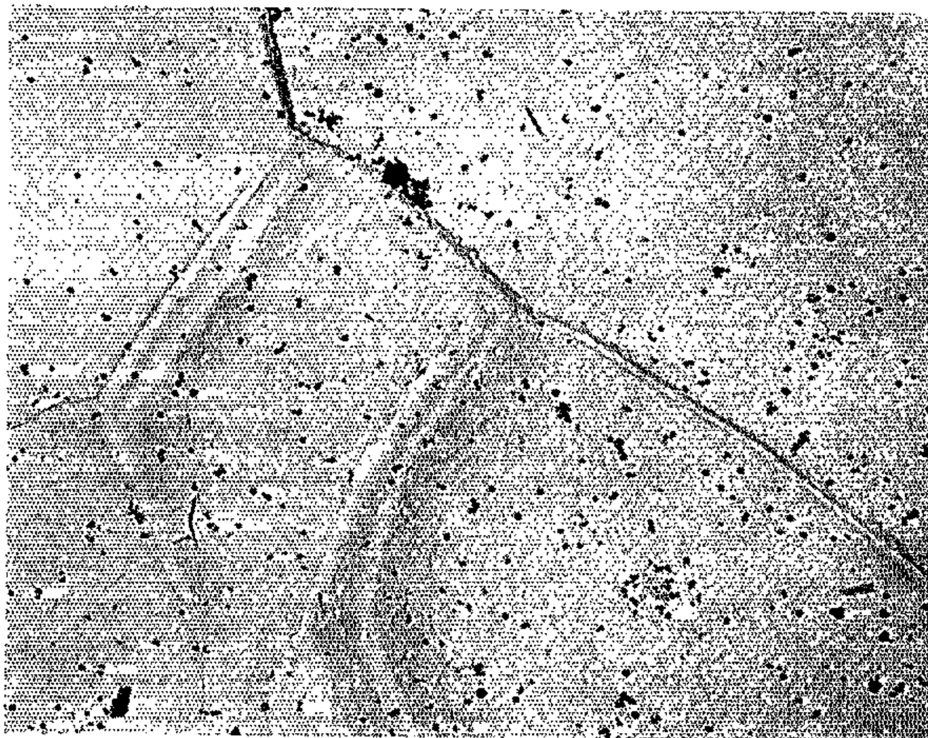
Planche I.

Influence de la température d'austénitisation et du temps de maintien à température sur le nombre et la dimension des carbonitrures de niobium : ils coalescent en fonction des températures croissantes et du temps de maintien avant de passer complètement en solution vers 1300°C (30 mn) Acier 3 (initialement brut de laminage) : Micrographies électroniques; répliques directes de carbone avec extraction. (G × 18 000.)

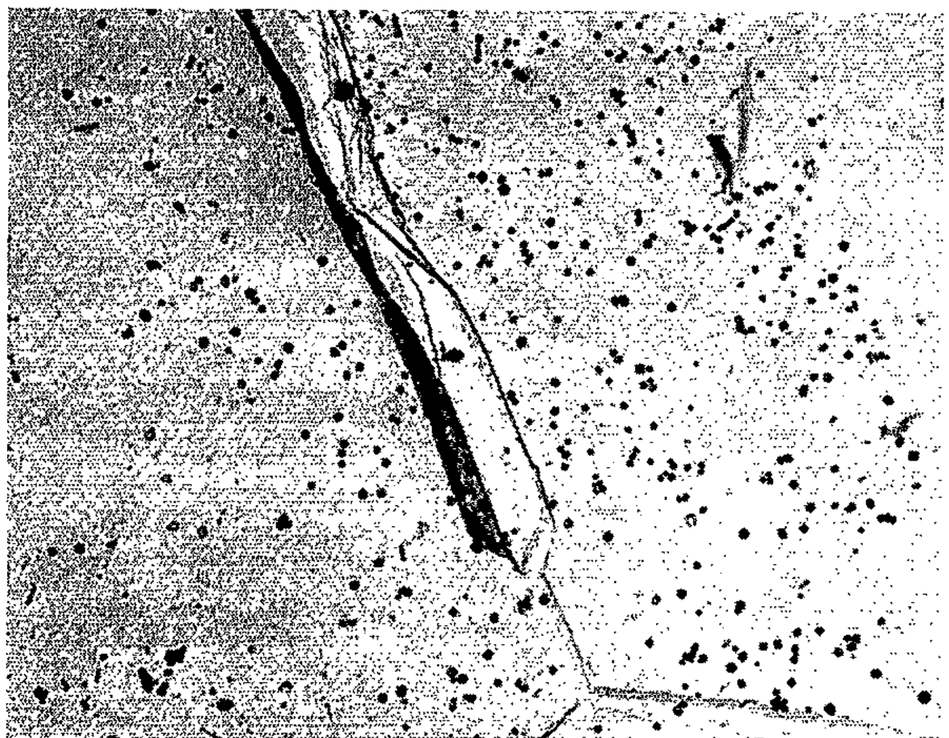
a. 8 mn à 920°C; *b.* 4 h à 920°C; *c.* 30 mn à 1000°C;
d. 30 à 1100°C; *e.* 30 à 1200°C; *f.* 30 à 1300°C.



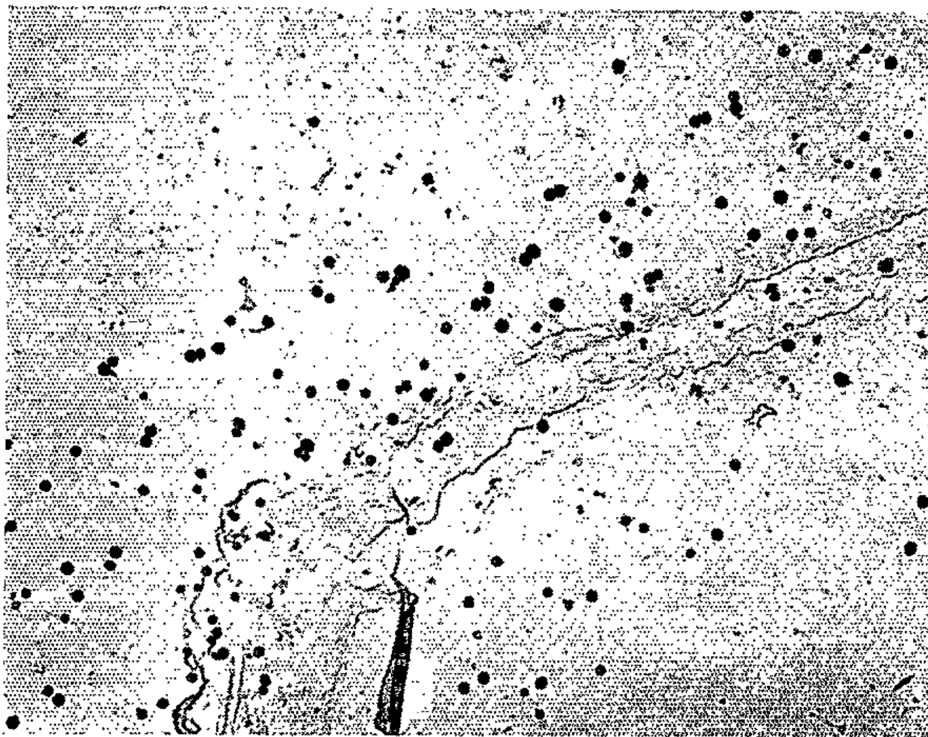
a



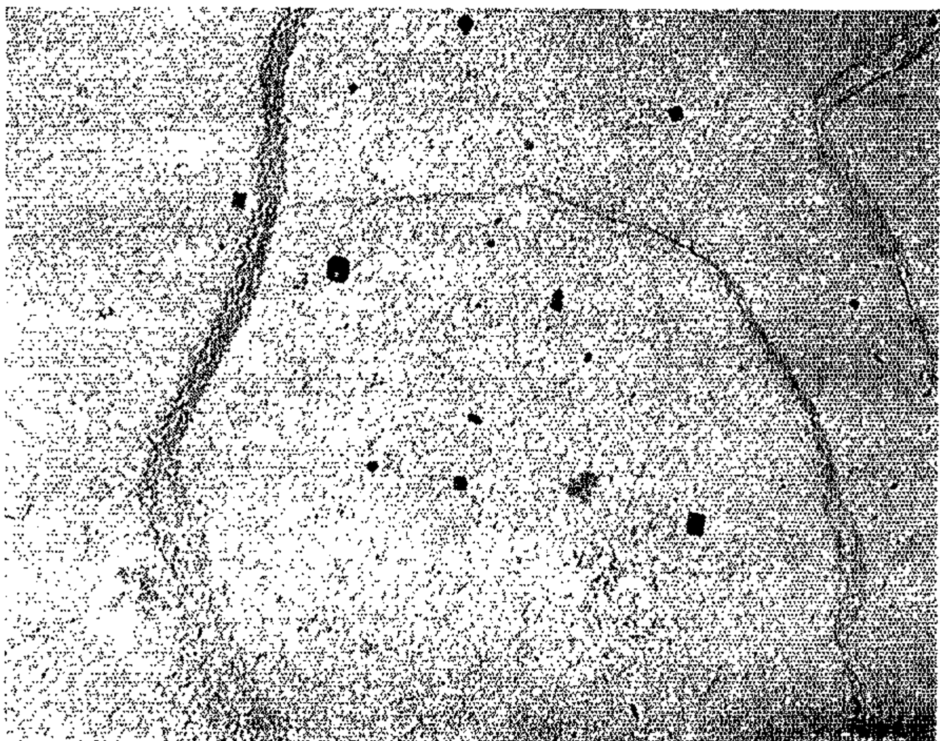
b



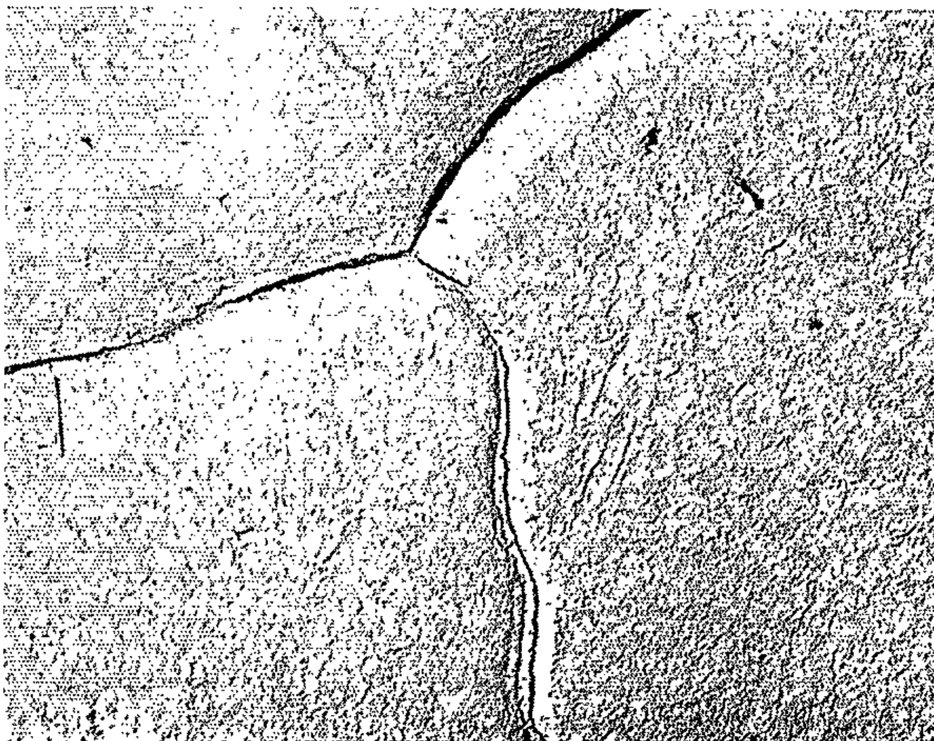
c



d

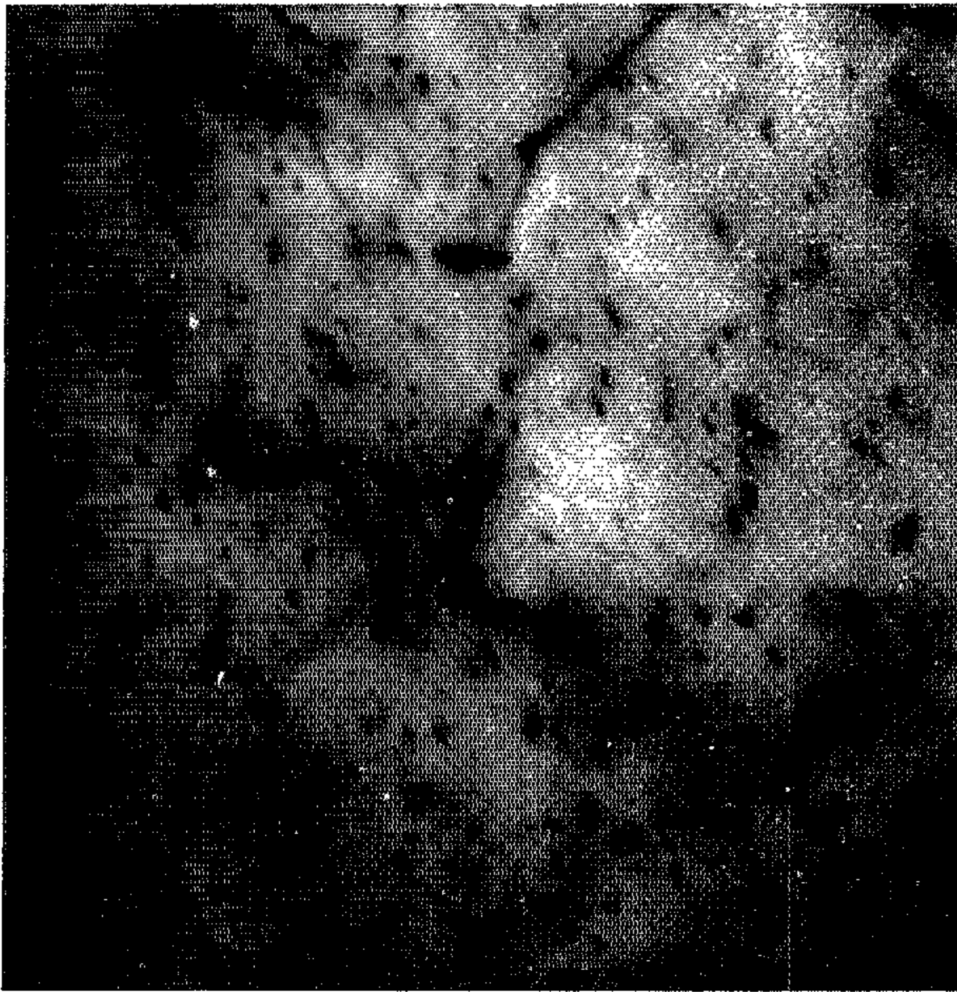


e



f

PLANCHE II.



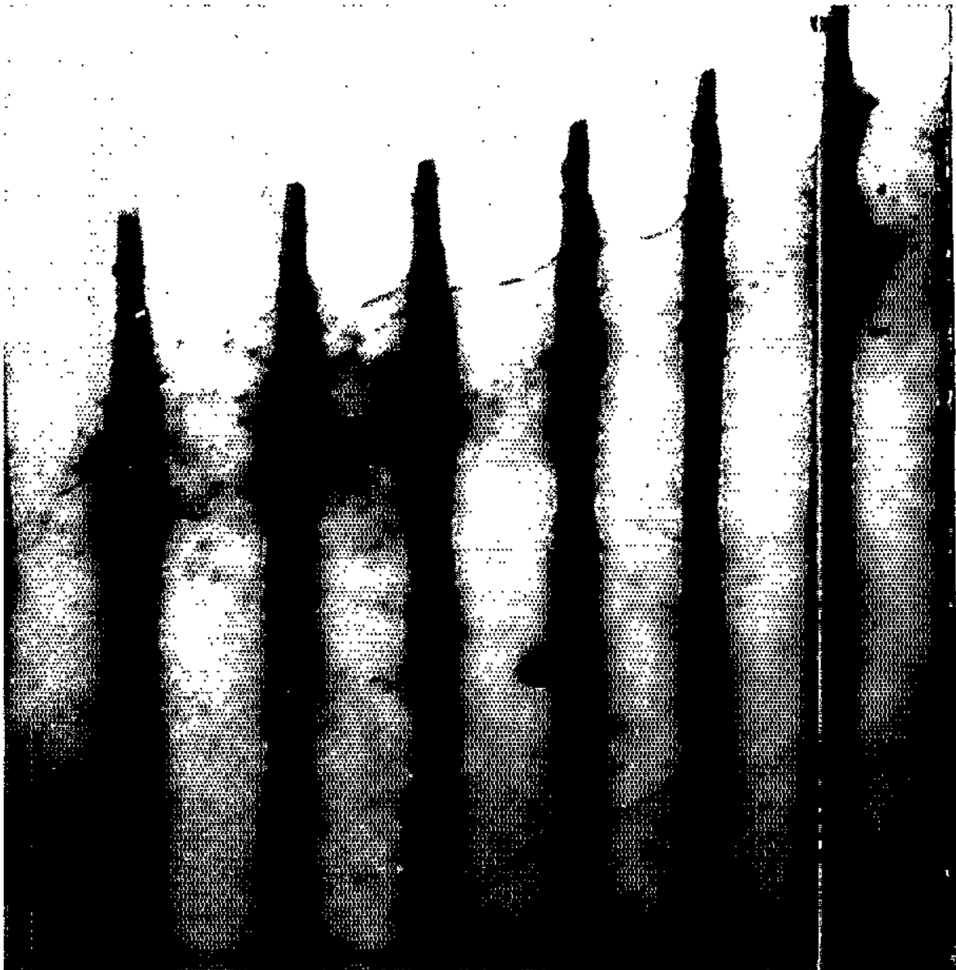
a



b



c



d

Planche II.

Examen au microscope électronique de lames minces préparées directement à partir d'échantillons massifs (têtes d'éprouvettes de traction rompues ayant déjà servi à préparer les répliques de la planche I.)

a. A l'état brut de laminage, très fine précipitation intracristalline alignée de carbonitrures de niobium. (G × 84 000.)

b. Après 30 mn à 1200°C, très rares précipités coalescés et nombreuses dislocations dont certaines paraissent décorées par de très fins précipités. (G × 36 000.)

c. Après 30 mn à 1100°C, rares précipités coalescés et dislocations. (G × 26 000.)

d. Après 30 mn à 920°C, nombreux précipités en cours de coalescence entre des lames de cémentite. (G × 57 000.)

atteinte d'une part et avec l'importance de l'addition d'autre part. Cette dernière considération signifie que :

— après austénitisation à haute température et refroidissement assez rapide (1°C/s environ) l'effet du niobium est proportionnel à sa teneur;

— après normalisation à basse température, par contre, l'effet du niobium atteint son maximum pour une concentration de 0,02 à 0,03 % et reste constant au-delà.

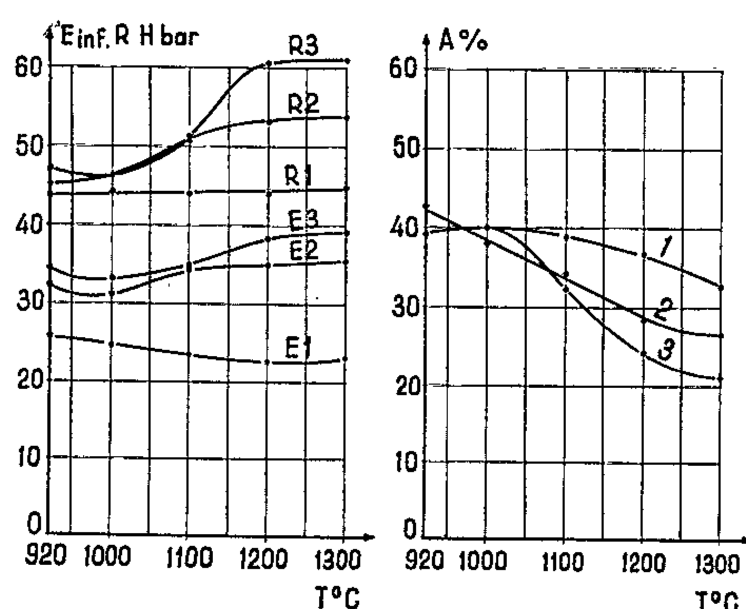


Fig. 1.

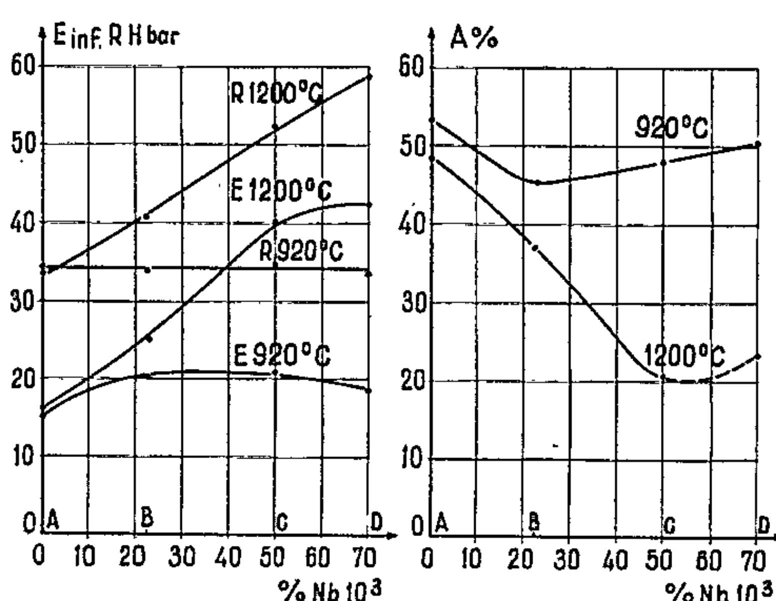


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de E_{inf}, R et A % à l'ambiante en fonction de la température d'austénitisation (30 mn) pour les aciers 1, 2 et 3.

Fig. 2. — Variation de E_{inf}, R et A % à l'ambiante en fonction de la teneur pour-cent en niobium après austénitisation de 24 h à 920°C ou 1 h à 1200°C.

Nous avons complété nos observations micrographiques (optiques et électroniques) (tableau I, planches I et II) par des mesures de microduretés dans les grains ferritiques et par l'analyse (chimique et radiocristallographique) des résidus d'extractions électrolytiques provenant d'éprouvettes trempées à l'eau à partir de différentes températures (*fig.* 3).

L'ensemble de ces résultats nous permet d'interpréter les effets de la température d'austénitisation sur les aciers au niobium de la façon suivante :

— après normalisation à basse température la totalité du niobium de l'acier se présente sous forme de précipités de structure cubique à faces

centrées inégalement répartis dans la matrice et dont les dimensions (100-1000 Å) augmentent avec la température d'austénitisation et avec le temps de maintien. Les précipités non dissous retardent le grossissement du grain austénitique et affinent le grain ferritique au cours du refroidissement. Cet effet devient de plus en plus faible à mesure que les précipités coalescent et deviennent plus nombreux. Aux plus hautes températures, à 1050°C environ, ceux-ci commencent à repasser en solution. La tempé-

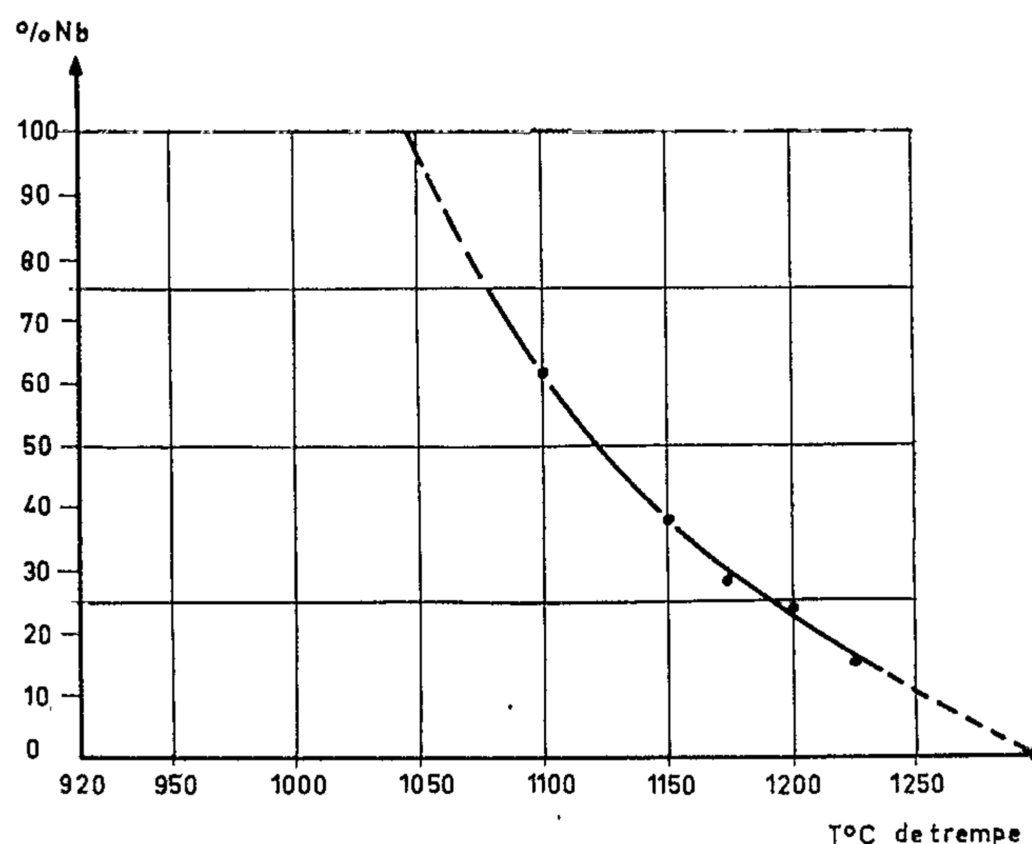


Fig. 3. — Influence d'un maintien de 30 mn à différentes températures suivi de trempe à l'eau sur la quantité de niobium restant dans le précipité (acier 3 préalablement normalisé 30 mn à 1250°C).

rature nécessaire à une dissolution complète paraît d'autant plus élevée que la quantité de niobium est plus importante : dans le cas de l'acier 3 par exemple, elle est de l'ordre de 1300°C;

— après austénitisation à haute température, le niobium dissous dans l'austénite, reprécipite au cours du refroidissement sous une forme très fine (< 100 Å) dans le grain ferritique essentiellement. Cette microprécipitation durcit et fragilise la ferrite d'autant plus fortement qu'elle est plus abondante.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) W. C. LESLIE, *The strengthening of carbon steels by small additions of colombium E. C. Bain Laboratory*, Monroeville, Pa-Prepint n° 110 (22 août 1962).

(2) F. DE KAZINCZY et coll., *Jernkontoret Annaler*, 147, n° 4, 1963, p. 408.

(3) W. B. MORRISON et J. H. WOODHEAD, *J. Iron and Steel Inst.*, 201, n° 1, 1963, p. 43-46.

(4) W. B. MORRISON, *Iron and Steel*, 37, n° 9, 1964, p. 390-395.

(5) F. B. PICKERING, *Iron and Steel*, 38, n° 3, 1965, p. 110-117.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Contribution à l'étude de la diffusivité thermique des métaux et alliages métalliques.* Note (*) de MM. **Mahmoud Habachi, Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réalisation d'un appareillage adapté aux bons conducteurs a permis la mesure entre l'ambiante et 600° de la diffusivité thermique de métaux purs et d'alliages de cuivre. L'influence des éléments d'addition a été mise en évidence et la théorie générale de L. Kowalczyk confirmée.

Dans le cadre d'une étude plus générale sur l'influence des éléments d'addition dans le cuivre, nous avons été conduits à étudier la diffusivité thermique des métaux et alliages métalliques. Cette caractéristique a été mesurée, par une méthode dérivée de celle de A. Angström ([1]) modifiée par B. Abbelès, D. Cody et D. Beers ([2]) et adaptée par nos soins au cas des métaux très bons conducteurs de la chaleur. Les difficultés pratiques se sont révélées importantes du fait de la grande vitesse de propagation de la chaleur et le domaine étudié des températures entre l'ambiante et 600°.

L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité d'obtenir la diffusivité à une température donnée et non à une température moyenne comme cela est le cas dans l'utilisation d'un gradient thermique. En effet, elle consiste à mesurer le déphasage a et l'atténuation logarithmique b entre deux points distants de l'unité de longueur pour une onde calorifique harmonique se propageant dans une éprouvette cylindrique. L'amplitude maximale de cette onde est limitée à 1° pour travailler à température quasi constante.

La théorie mathématique, pour une onde plane, a été établie par B. Abbelès et coll. ([2]) pour un cylindre de longueur finie. L'élaboration de l'appareillage est fonction des conditions initiales et aux limites sur lesquelles est basée la solution mathématique permettant d'atteindre la diffusivité D qui est égale à $\omega\,(2\,ab)^{-1}$, ω étant la pulsation de l'onde thermique. Afin de satisfaire à ces exigences, les points suivants ont été retenus :

— l'onde harmonique θ est obtenue grâce à un microfour à très faible inertie, mis au contact thermique d'une part avec un puits de chaleur et d'autre part avec l'éprouvette dont il doit être isolé électriquement;

— θ est maintenu nul, à l'autre extrémité de l'échantillon, grâce à la présence d'un second puits de chaleur présentant des ailettes de refroidissement;

— a et b sont calculés, d'après les enregistrements microvoltmétriques des potentiels thermoélectriques de deux couples disposés, au contact de l'éprouvette, à une distance mutuelle de 1 cm;

— au point de vue pratique, la mesure est effectuée sous pression résiduelle de 10^{-6} torr, la puissance électrique du microfour étant limitée à 2,5 W et les valeurs de ω comprises entre 3 et 30 rad/mn. Grâce à cet appareillage, nous avons pu confirmer dans leur ensemble les hypothèses (*fig.* 1) de L. Kowalczyk [3] sur le comportement des métaux et

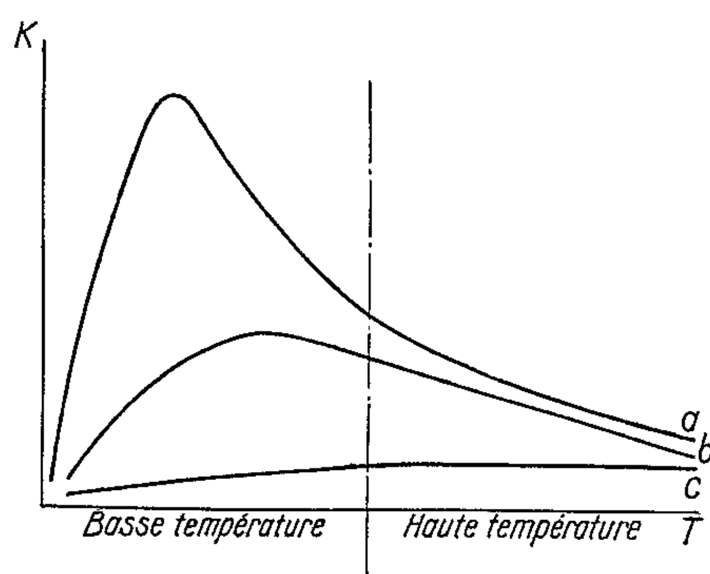


Fig. 1.

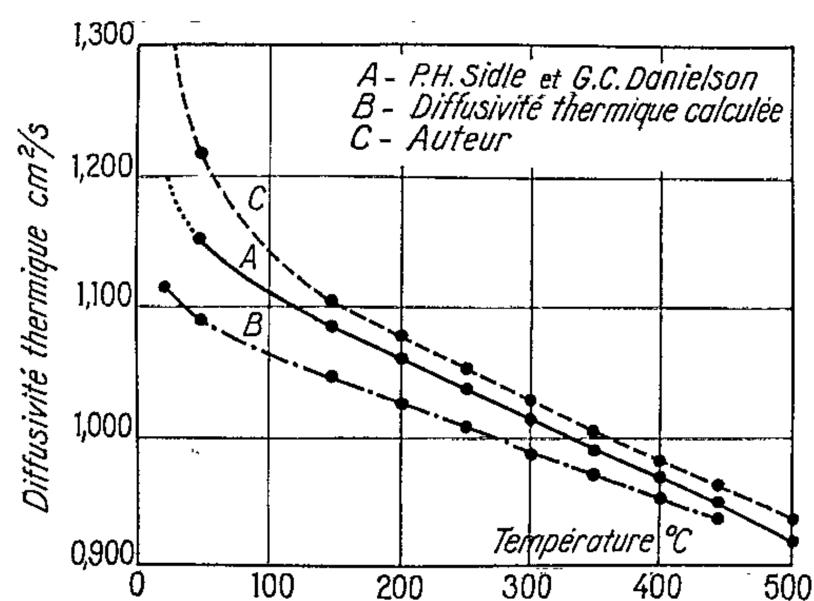


Fig. 2.

Fig. 2. — Diffusivité thermique du cuivre (99,999 %).

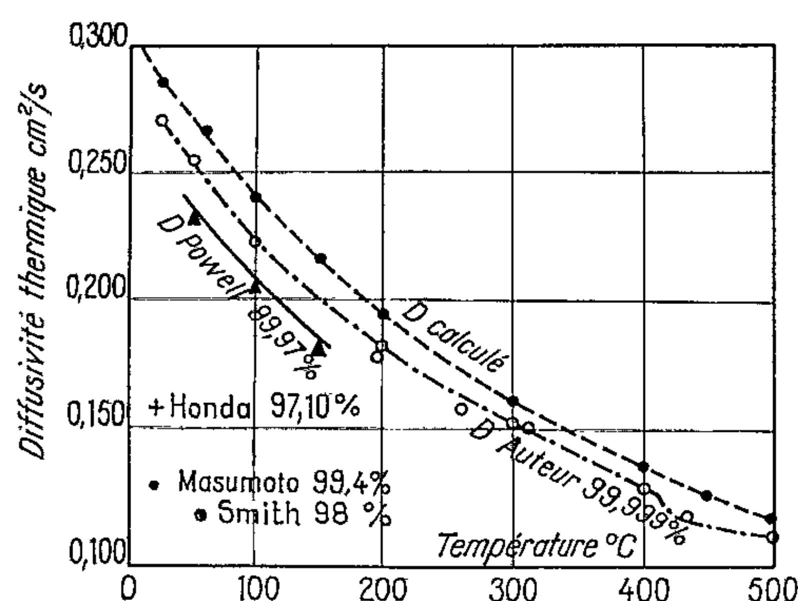


Fig. 3.

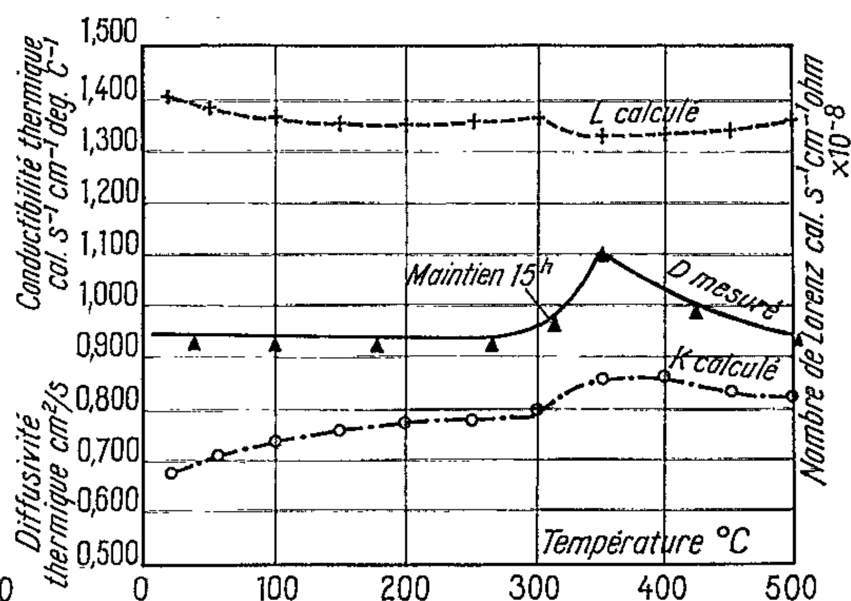


Fig. 4.

Fig. 3. — Diffusivité thermique du cobalt (99,999 %).

Fig. 4. — Conductibilité et diffusivité thermiques et nombre de Lorenz pour l'alliage Cu-Ag. (Échantillon 24, recuit à 600°, pendant 150 h.)

alliages métalliques au point de vue diffusivité thermique en fonction de la température lorsque celle-ci est supérieure à la température de Debye de la matrice.

En effet, pour les métaux purs [cuivre 99,999 % (*fig.* 2) et cobalt 99,999 % (*fig.* 3)], pour les solutions solides dans lesquelles le soluté est très voisin du solvant au point de vue rayon atomique et réseau [cuivre-argent (0,47 %) au-dessus de 310° (*fig.* 4)] et pour les systèmes à deux

phases formées chacune par un métal pur [cuivre-bismuth (0,01 % Bi) à l'état stable pour les températures inférieures à 270° (*fig.* 5)], la diffusivité thermique diminue (courbes *a* et *b* de la figure 1) lorsque la température croît.

Par contre pour les solutions solides dans lesquelles le soluté est un métalloïde [cuivre-arsenic à 1 % d'arsenic (*fig.* 6)] et pour lesquelles le soluté est très différent du solvant [cuivre-bismuth au-dessus de 270° (*fig.* 5)], la diffusivité thermique, très abaissée par rapport à celle du cuivre pur, augmente très lentement lorsque la température croît.

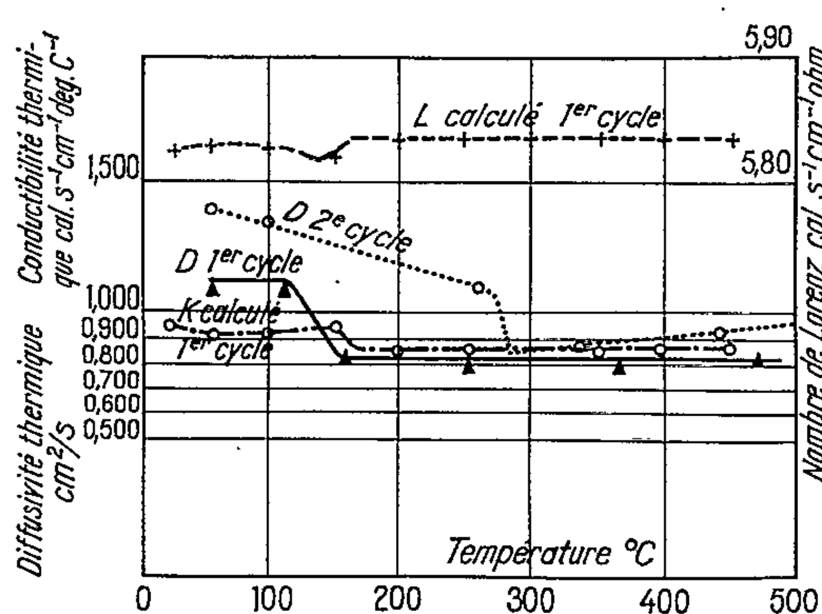


Fig. 5.

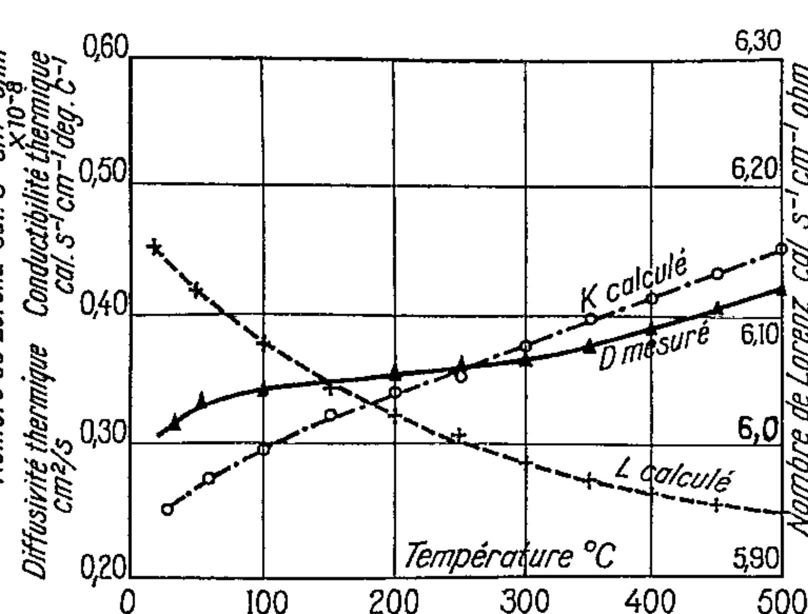


Fig. 6.

Fig. 5. — Conductibilité et diffusivité thermiques et nombre de Lorenz pour l'alliage Cu-Bi. (Échantillon 15, trempé à partir de 750°.)

Fig. 6. — Conductibilité et diffusivité thermiques et nombre de Lorenz pour l'alliage Cu-As. (Échantillon 25, recuit à 600°, pendant 24 h.)

Le cas de l'alliage cuivre-bismuth (*fig.* 5) trempé à partir de 750° est un exemple particulièrement intéressant d'interaction des diverses influences. Entre l'ambiante et 270°, on constate une double influence de la température qui tend à faire augmenter la diffusivité thermique par suite de la présence du bismuth en solution métastable mais entraîne également une diminution de cette caractéristique lors du rejet du bismuth vers les joints de grains. Au-dessus de 270°, le bismuth passe à nouveau en solution dans le cuivre et la diffusivité thermique augmente lentement avec la température. Lors d'un deuxième cycle sur alliage non trempé, on ne constate normalement entre l'ambiante et 270° qu'une décroissance de la diffusivité thermique.

En dehors de cette confirmation des hypothèses, l'étude du cobalt a été menée pour la première fois, à notre connaissance, jusqu'à 600° confirmant jusqu'à 150° les résultats de R. Powell [4] (*fig.* 3) et faisant apparaître à 410° ± 10° la transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$, la résistivité

électrique nous ayant permis par ailleurs de préciser cette température à 418 ± 1°.

Enfin l'ensemble des résultats fait apparaître l'influence considérable que présentent, sur la diffusivité thermique, les éléments d'addition non seulement au point de vue de leur nature et de leur concentration mais également à celui de leur répartition.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

(1) A. ANGSTRÖM, *Ann. Physik Chim.*, 118, 1863, p. 423.
(2) B. ABBELÈS, D. CODY et BEERS, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1585.
(3) L. KOWALCZYK, *Thermal conductivity and its varialy with temperature and pressure*, The American Society of Mechanical Engineer, 1955.
(4) R. W. POWELL, *Cobalt*, n° 24, septembre 1964, p. 145-150.

(Centre de Recherches de Physique des Métaux, École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une nouvelle préparation des hétéropolyacides ou sels au moyen d'échangeur d'ion appliquée aux composés complexes mixtes de phosphore, vanadium et molybdène.* Note (*) de M[lles] **Berthe Charreton** et **Geneviève Bertho**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le traitement par des échangeurs cationique et anionique d'un mélange d'hétéropolyacide et d'autres acides ou sels qui se dissocient en ions plus simples fixe sur les échangeurs tous les ions simples et seulement une faible partie des hétéropolyanions. Ceci permet la préparation d'un hétéropolyacide pur ou de son sel suivant la force de l'échangeur cationique qui a été choisi et la stabilité de l'hétéropolyanion en fonction du pH.

Ce procédé est fondé sur le comportement très différent de certaines résines échangeuses d'anion vis-à-vis, d'une part, des anions de poids moléculaire peu élevé et d'autre part, des anions volumineux et de grand poids moléculaire tels que les hétéropolyanions des séries 12 du phosphore ou du silicium par exemple. Dans le premier cas, l'échange peut être total alors que dans le second, la quantité d'hétéropolyanion fixé par l'échangeur reste assez faible par rapport à la capacité prévue.

Le traitement, par deux résines cationique et anionique convenables, d'un mélange d'hétéropolyacides et de sels ou acides divers permet d'obtenir des solutions totalement débarrassées de tous les ions simples, ne contenant strictement plus que des hétéropolyanions sous forme acide ou sel suivant la force de l'échangeur cationique utilisé.

Si plusieurs hétéropolyanions sont stables dans ces conditions de préparation, on en obtient évidemment un mélange, mais si une seule forme est stable, l'hétéropolyacide ou sel correspondant est obtenu parfaitement pur. Il est souvent possible, en particulier en choisissant les proportions des divers constituants du mélange et la force des résines, de se placer dans le domaine de stabilité d'une seule forme complexe.

Nous avons tout d'abord vérifié ce procédé de préparation en l'appliquant aux anions phosphotungstiques bien déterminés des séries 12 et 11, $[PO_4(WO_3)_{12}]^{---}$ et $[PO_6(WO_3)_{11}]^{VII-}$ que nous désignons par les notations simples P, 12 W et P, 11 W. Le premier n'est stable qu'en milieu acide, pH < 2, et se dégrade par alcalinisation pour donner le second dont le domaine de stabilité très étendu est compris entre pH 2,5 et 7 [1].

Nous avons préparé des solutions aqueuses en milieu chlorhydrique contenant approximativement les quantités stœchiométriques, pour la série 12, des constituants PO_4H_3 et WO_4Na_2, la concentration de l'acide chlorhydrique étant au moins égale à celle du sodium.

Nous savons que ces conditions conviennent à la formation de l'acide P, 12 W qui est donc en présence de chlorure de sodium, d'acide chlorhydrique, ainsi que de sels ou acides à base de phosphore ou de tungstène

provenant de la dissociation de l'hétéropolyanion ou d'un léger excès de l'un des constituants.

Lors de l'écoulement d'une telle solution sur une colonne contenant un mélange de résines fortes cationique (H^+) et anionique (OH^-), tous les cations sont échangés contre des ions H^+, tous les anions peu volumineux contre des ions OH^- en quantité évidemment égale aux ions H^+ libérés, d'où la formation d'eau. Une partie seulement de l'acide P, 12 W est retenue par l'échangeur anionique. La solution dans la colonne reste toujours acide, l'effluent est constitué uniquement par l'acide P, 12 W, plus dilué que dans la solution mère mais pur.

Si nous apportons une seule modification : le remplacement de la résine cationique forte par une plus faible toujours sous forme H^+, les cations ne s'échangent avec les ions H^+ que tant que le pH est supérieur à 4. L'effluent sort à ce pH et ne peut donc contenir que le sel de sodium pur de l'hétéropolyanion de la série 11, la dégradation de la série 12 ayant été provoquée par les ions OH^- libérés par l'échangeur anionique.

Le choix des résines est donc fort important.

On peut envisager des passages successifs de la solution initiale sur des colonnes cationique et anionique au lieu d'un seul passage sur un mélange des échangeurs. Dans le cas le plus courant où les hétéropolyanions ne sont pas stables en milieu alcalin, le premier passage ne peut se faire sur la résine anionique, car le pH de la solution s'écoulant dans une telle colonne deviendrait très élevé et les hétéropolyanions seraient dégradés. Le premier traitement de la solution doit donc être effectué sur l'échangeur cationique fort, un échangeur faible ne pouvant pas avoir d'action sur une solution acide. Dans ces conditions l'effluent est forcément très acide, l'hétéropolyacide étant environ 20 fois moins concentré que l'acide fort nécessaire à sa préparation. S'il est cependant stable dans ces conditions, le passage suivant sur une colonne anionique fournit effectivement l'hétéropolyacide pur mais on ne peut pas espérer préparer par cette méthode des hétéropolyacides (comme ceux de la série 11) stables seulement en milieu de faible acidité.

Pour ces dernières raisons, à part quelques cas précis, nous trouvons préférable d'utiliser le mélange des résines H^+ et OH^- pour la préparation des hétéropolyacides ou sels purs. Ceci présente l'avantage d'éviter les grandes variations de pH qu'entraînent obligatoirement les passages successifs sur les deux échangeurs. D'autre part, le fait de n'avoir à effectuer qu'un seul passage au lieu de deux fait gagner du temps et surtout permet d'éviter une trop grande dilution de l'effluent.

Nous décrivons successivement les modes de préparation des séries 12 et 11 des hétéropolyanions phosphotungstiques puis ceux d'hétéropoly-acides ou sels mixtes phosphovanadomolybdiques où le vanadium est, d'une part à l'état pentavalent : séries 12 à un et deux V^V que nous écri-

vons pour simplifier P, V^V, 11 Mo; P, 2 V^V, 10 Mo, déjà isolés et étudiés [2], d'autre part à l'état tétravalent : série 12 à un V^{IV} : P, V^{IV}, 11 Mo.

Ces méthodes, très sélectives, mettent en jeu des échangeurs de type différent suivant la nature de l'hétéropolyacide (ou sel) à préparer. Elles sont résumées sur le tableau suivant :

Solution initiale P ≠ 5.10^{-2} M.			Échangeurs mélangés.		Effluent P ≠ 10^{-2} M.	
Rapport des éléments.	X.	pH.	Cationique H^+.	Anionique OH^-.	pH.	Composé obtenu.
W/P = 12	24	1	Dowex 50	Amberlite I. R. A. 410	1,5	P, 12 W acide
»	24	1	Amberlite I. R. C. 50	»	4	P, 11 W sel
Mo/P(Si) = 11, Mo/V^V = 11	23	0,6	Dowex 50	Dowex 1-X_8	1,5	P(Si), V^V, 11 Mo acide (*)
Mo/P = 10, Mo/V^V = 5	22	0,6	Amberlite I. R. C. 50	»	4	P, 2 V^V, 10 Mo sel
Mo/P = Mo/V^{IV} = 11	20	1,3				
Mo/P = Mo/V^{IV} = 8	11	3	Amberlite I. R. C. 50	Amberlite I. R. A. 410	4	P, V^{IV}, 11 Mo sel
Mo/P = 10, Mo/V^{IV} = 5	20	1,2	Dowex 50	»	1,5	P, V^{IV}, 11 Mo acide
Mo/P = 5, Mo/V^{IV} = 2,5	12,5	0,8				

Les acides, P, V^V, 11 Mo et Si, V^V, 11 Mo sont très stables et peuvent aussi être obtenus par passages successifs sur les deux colonnes d'échangeurs.

Nous indiquons successivement :

— les proportions des divers éléments dans chaque solution, l'acidité X introduite par un acide fort (HCl ou H_2SO_4) exprimée en équivalents H^+ par atome-gramme de phosphore et le pH de la solution obtenue;

— le type d'échangeur utilisé et le pH de la solution effluente;

— le composé obtenu pur.

1° La concentration des solutions synthétiques initiales est environ 5.10^{-2} M en phosphore. Les éléments constitutifs P, Mo, W, V^V et V^{IV} sont introduits respectivement à l'état d'acide phosphorique, de molybdate de sodium, de tungstate de sodium, de métavanadate de sodium et de sulfate de vanadyle.

2° La résine anionique sous forme (OH^-) est fortement basique dans tous les cas. Nous utilisons indifféremment les deux qualités de résines Amberlite et Dowex dans la préparation des phosphotungstates et phosphovanadomolybdates P, $x V^V$, yMo. En revanche, nous utilisons exclusivement l'Amberlite pour la préparation des composés P, $x V^{IV}$, y Mo, ayant observé des modifications de l'état de valence relatif des éléments Mo et V au contact de la Dowex.

La nature de l'échangeur cationique est choisie essentiellement en fonction du pH de stabilité du complexe à préparer.

a. La résine Dowex 50 (H^+) fortement acide convient à la préparation d'hétéropolyacides stables à pH $\leq$ 2 tels que P, 12 W et P, V^V, 11 Mo. Elle ne convient pas pour P, 2 V^V, 10 Mo qui, moins résistant aux acides

que les précédents, se dissocie au contact des ions H^+ libérés en grande quantité par l'échangeur cationique fort avec formation de cations VO_2^+ échangeables : la perte en vanadium reste malgré tout faible et évaluée au plus à 6 %.

b. La résine Amberlite I. R. C. 50 (H^+), faiblement acide, ne fonctionnant qu'au-dessus de pH 4, est utilisée pour la préparation de la série 11 phosphotungstique et des hétéropolysels mixtes P, 2 V^V, 10 Mo et P, V^{IV}, 11 Mo. Il est évident qu'on passe aisément aux acides correspondants, si ceux-ci sont stables, en effectuant un deuxième passage des sels ainsi obtenus sur un échangeur cationique fort du type Dowex 50 H^+ : nous confirmons ainsi l'existence de l'acide P, V^{IV}, 11 Mo déjà obtenu par l'utilisation de résines fortes mélangées, et préparons l'acide P, 2 V^V, 10 Mo qu'on obtient de cette manière pur, sans perte de vanadium (car en partant du sel il n'y a à aucun moment d'acidité forte en excès).

Nous n'avons pu préparer le complexe P, 3 V^V, 9 Mo ([2]) dont le domaine de stabilité est encore plus étroit : la perte en vanadium par fixation sur l'échangeur cationique fort ou faible est de 25 %.

3° Pour identifier les complexes ainsi préparés nous dosons les éléments constitutifs par oxydoréduction et spectrophotométrie ([3]). Nous vérifions par différentes méthodes, en particulier titrages alcalimétriques et précipitation de sel de quinoléinium, que les composés purs obtenus ont les mêmes propriétés que les composés de même constitution préparés par cristallisation.

L'étude des complexes du phosphore, du vanadium tétravalent et du molybdène nous a conduites à mettre en évidence la série 12 phosphovanadomolybdique à un vanadium tétravalent. Nous ne pensons pas qu'il soit possible de préparer d'autres hétéropolyanions mixtes de ces éléments dans ces conditions de préparation : les solutions initiales, préparées avec des rapports P, Mo, V^{IV} variés conduisent toutes à la formation de l'hétéropolyanion P, 1 V^{IV}, 11 Mo à l'état de sel ou d'acide suivant la force de l'échangeur cationique.

Ce procédé nous a permis d'isoler des hétéropolyanions mixtes difficiles à préparer selon les procédés classiques de cristallisation, tels que les silicovanadomolybdates (V^V) et phosphovanadomolybdate (V^{IV}). De plus, il est très général et permet d'envisager l'étude d'hétéropolyanions mixtes dérivés d'autres éléments.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) P. Souchay, *Polyanions et Polycations*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, chap. III 2*a*.
(2) P. Souchay, P. Courtin et F. Chauveau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1247.
(3) B. Charreton, F. Chauveau, G. Bertho et P. Courtin, *Chim. Anal.*, 47, n° 1, 1965.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques persels de lithium et oxydes doubles du niobium ou du tantale.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Guerchais, Jean Dehand**, Mlle **Marie-Paule Aufranc** et M. **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

Trois nouveaux sels ont été isolés : Li_3NbO_8, $7H_2O$, Li_3TaO_8, $7H_2O$ et $LiTaO_4$, $3H_2O$. Ce dernier sel est le seul permétatantalate signalé jusqu'à présent, semble-t-il. La spectrométrie infrarouge permet de connaître la coordinence du niobium ou du tantale pour les deux premiers mais non celle du permétatantalate.

Les oxydes doubles de lithium et du niobium ou du tantale ont été préparés par voie sèche et étudiés récemment [(1) à (4)], mais il ne semble pas que les persels aient été isolés. Le but de ce travail a été de combler cette lacune. Nous étudions leur stabilité en fonction de la température et discutons la structure possible des composés rencontrés.

Les sels perortho. — Le perorthoniobate et le perorthotantalate de lithium ont été préparés de la même façon que le perorthotantalate d'ammonium (5). Le niobium et le tantale sont dosés par précipitation de l'hémipentoxyde à l'aide de l'acide sulfurique, le lithium à l'état de sulfate. Le rapport molaire Li_2O/Nb_2O_5 est trouvé expérimentalement égal à 2,94 celui de $Li_2O/Ta_2O_5 = 3,13$ au lieu de 3. Les résultats analytiques sont confirmés par la mesure de la variation de la conductivité et du pH de la solution 10^{-3} M. Pour obtenir des résultats reproductibles, les mesures sont effectuées après départ de l'oxygène actif, c'est-à-dire après chauffage de la solution. On constate la formation d'un point d'inflexion sur la courbe de pH et un changement de pente sur la courbe de conductivité pour $H^+/Ta = 2,97$ et pour $H^+/Nb = 3,02$. L'oxygène actif est dosé à l'aide d'une solution d'iodure de potassium. Les valeurs obtenues correspondent à 3,5 et 4 atomes d'oxygène actif pour 1 atome de niobium ou de tantale. Cette indétermination sur le nombre d'oxygènes actifs est due principalement à la perte de l'oxygène lors de la mise en solution; elle est levée par l'étude thermogravimétrique. La formule de ces deux sels, isotypes comme le montrent les clichés de diffraction effectués à l'aide d'une chambre de Wolff et d'une anticathode de cuivre, sont Li_3NbO_8, $7H_2O$ (cliché *a*) et Li_3TaO_8, $7H_2O$ (cliché *b*).

Le permétatantalate de lithium. — Seul le sel de tantale a pu être préparé. Les conditions de préparation sont les mêmes que celles des perorthosels (5) mais la proportion est de 1 Li_2O pour 1 Ta_2O_5. Les résultats de l'analyse sont 71,59 % (72,25 % théorique) de Ta_2O_5 et 4,46 % de Li_2O (4,72 % théorique). On observe un point d'inflexion sur la courbe de pH des solutions 10^{-3} M pour $H^+/Ta = 1$ et un changement de pente, pour $H^+/Ta = 1,06$ sur la courbe de conductibilité (*fig.* 2 *a*). Le rapport o actif/Ta = 1. La

formule du sel proposée et $LiTaO_4$, $3H_2O$. C'est le seul permétatantalate signalé jusqu'à présent dans la littérature, semble-t-il. A la différence des autres permétaniobates alcalins qui sont amorphes ([6]), ce sel est bien défini et cristallisé (cliché de diffraction *c*).

Étude thermogravimétrique. — Cette étude nous a permis de connaître la stabilité de ces sels. Des mesures analytiques, effectuées après palier

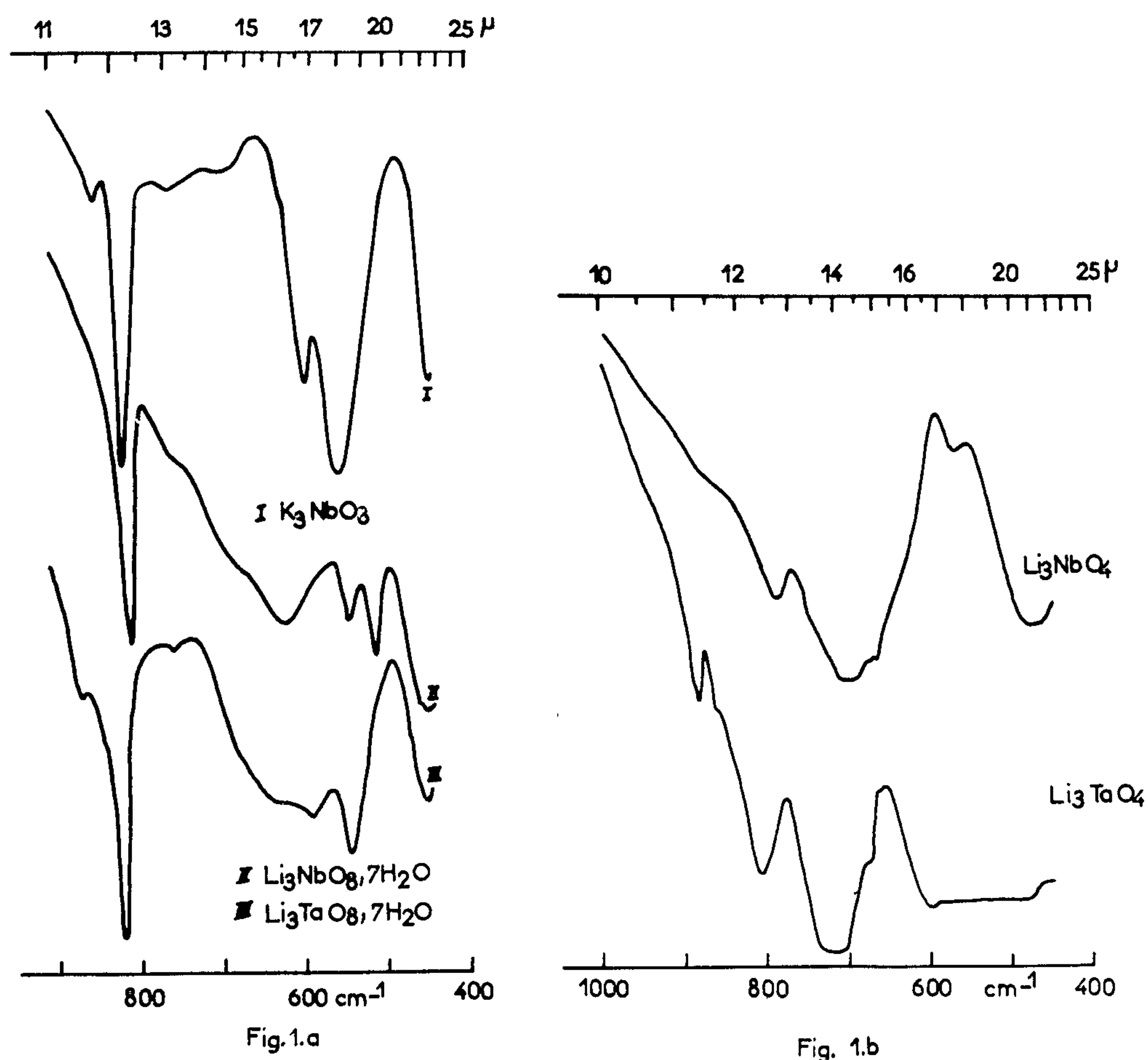


Fig. 1.a

Fig. 1.b

à température constante, permettent de vérifier la composition des produits obtenus : Li_3NbO_8, $7H_2O$ stable jusqu'à 40°C; Li_3NbO_5, $7H_2O$ stable jusqu'à 50°; Li_3NbO_4, $2H_2O$: entre 80 et 85°C, formation de Li_3NbO_4 à partir de 85°C; Li_3TaO_8, $7H_2O$ stable jusqu'à 50°C; Li_3TaO_5, $7H_2O$: 80°C Li_3TaO_4, $4H_2O$: 85°C; formation de Li_3TaO_4 à 85°C; $LiTaO_4$, $3H_2O$ stable jusqu'à 40°C; $LiTaO_3$, $2H_2O$ stable jusqu'à 70°; $LiTaO_3$, H_2O : 200°C; formation de $LiTaO_3$ dès 200°C. Les perorthosels de lithium sont moins stables que les sels correspondants de potassium, rubidium et césium puisque pour ces derniers la perte de poids ne se fait qu'au-dessus de 100°C. Nous avons rencontré pour la première fois, des perorthosels à un

oxygène actif : Li_3NbO_5 et $LiTaO_5$. Cependant si l'on a observé sur les courbes thermogravimétriques différents changements de pente, aucun cliché de diffraction n'a pu être obtenu.

Pour faire apparaître des raies de diffraction, il faut chauffer; on obtient alors Li_3NbO_4, cubique centré ($a = 8{,}30$) à 750°; Li_3TaO_4 quadratique ($a = 6{,}05$, $c = 16{,}76$) à 850°C; $LiTaO_3$ hexagonal ($a = 5{,}15$, $c = 13{,}77$) à 800°C. Ce sont les variétés « haute température » signalées par J.-C. Grenier, C. Martin, A. Durif [3] et Bailey [7].

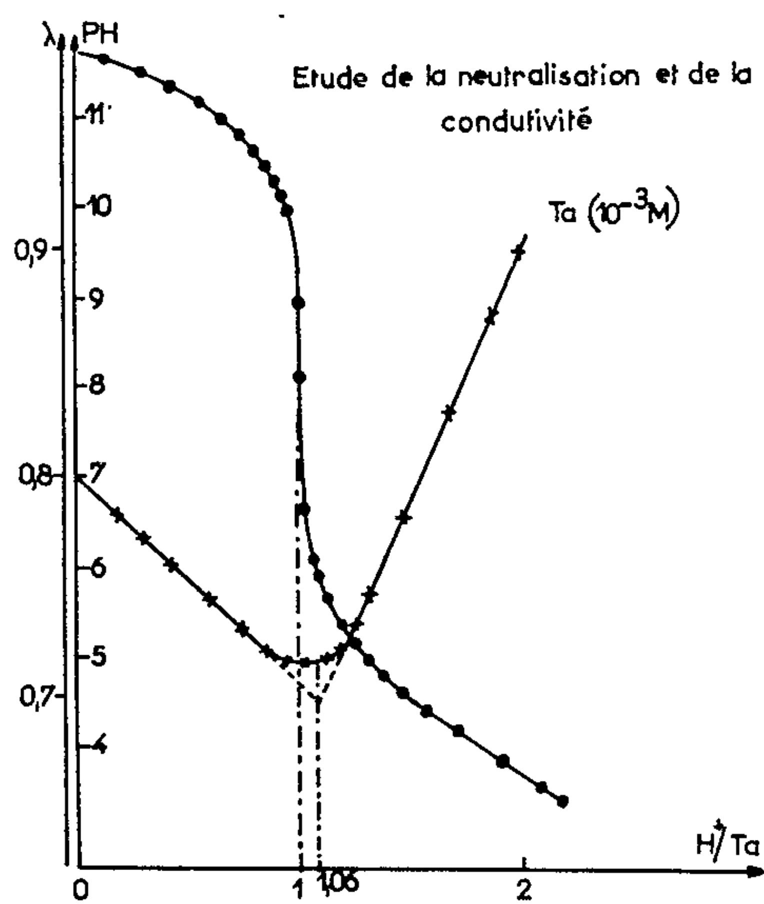


Fig. 2.a

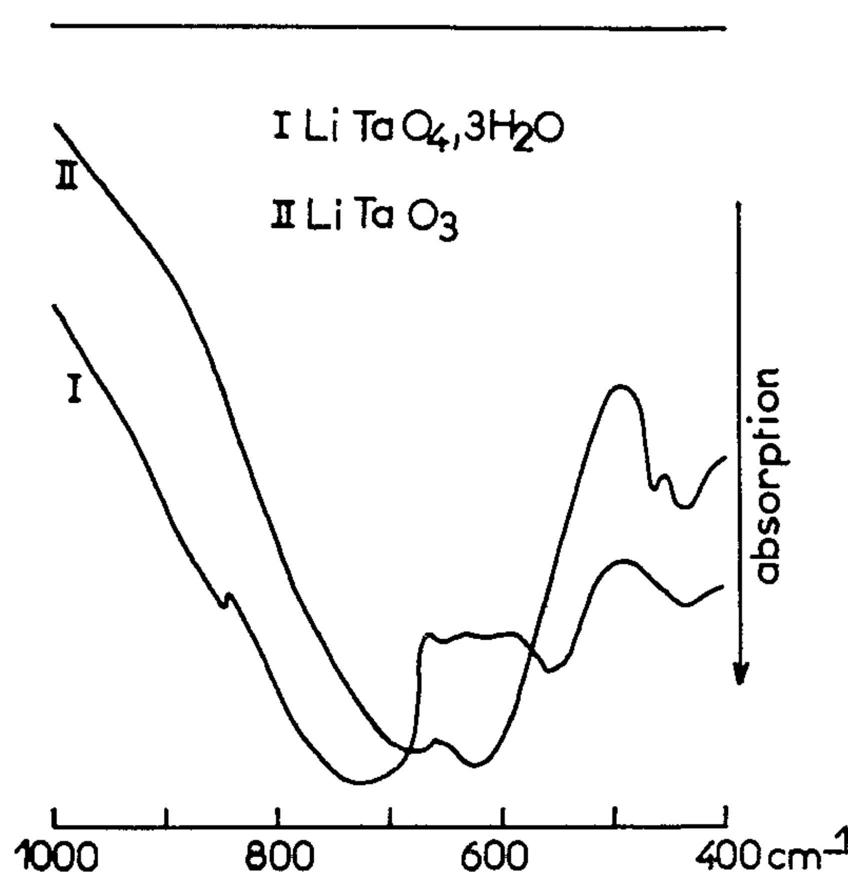


Fig. 2.b

Discussion. — Les formules proposées ne préjugent en rien de la structure des composés formés. La coordinence 8 du niobium dans le perorthoniobate potassium a été fixée définitivement par R. Stomberg [8]. Le spectre infrarouge des perorthosels de lithium montre une certaine analogie avec celui du sel de potassium (*fig.* 1 *a* sur laquelle on a porté l'absorption (de haut en bas) en fonction du nombre d'ondes) suffisante pour penser que la coordinence 8 existe avec les persels de lithium. Elle n'est pas totale; le nombre de bandes est supérieur, du fait de la symétrie du cristal plus faible que celle du perorthoniobate de potassium et de la présence de molécules d'eau qui perturbent l'ion NbO_8^{3-} ou TaO_8^{-3}. La présence dans les perorthosels de sept molécules d'eau d'hydratation alors que les persels d'ammonium, de potassium, de rubidium et de césium sont anhydres est sans doute due à la petitesse du rayon ionique de l'ion lithium. Dans les oxydes doubles Li_3TaO_4, Li_3NbO_4, $LiTaO_3$ le niobium a la coordinence 6 [[3], [4], [7]]. Mais les octaèdres sont déformés, ce qui est prouvé par la cessation de la dégénérescence de la bande du type F_{1u} de l'octaèdre. On observe en effet (*fig.* 1 *b*) plusieurs bandes d'absorption vers 700 cm^{-1}.

Dans le permétatantalate, il est fort peu probable qu'on ait une coordinence 4, entourage jamais rencontré pour le tantale avec l'oxygène. D'une façon générale, le nombre d'onde augmente quand on passe de la coordinence 6 à la coordinence 4 [(9), (10)]. On observe (*fig.* 2*b*) une augmentation de la valeur du nombre d'ondes quand on passe de $LiTaO_3$ (coordinence 6) (620 — 690 cm^{-1}) à $LiTaO_4$, $3H_2O$ (720 cm^{-1}), cependant la fréquence observée est la même que celle de Li_3TaO_4 (720 cm^{-1}) dont la coordinence est 6. La coordinence 8 semble être écartée car la bande faible observée à 840 cm^{-1} pourrait être attribuée à une liaison oxygène-oxygène comme la bande à 830 cm^{-1} dans les perorthosels, et les bandes dues à la coordinence 8 se situent vers 650 cm^{-1}. La question de l'entourage du tantale n'est pas résolue car l'eau peut elle-même être de constitution.

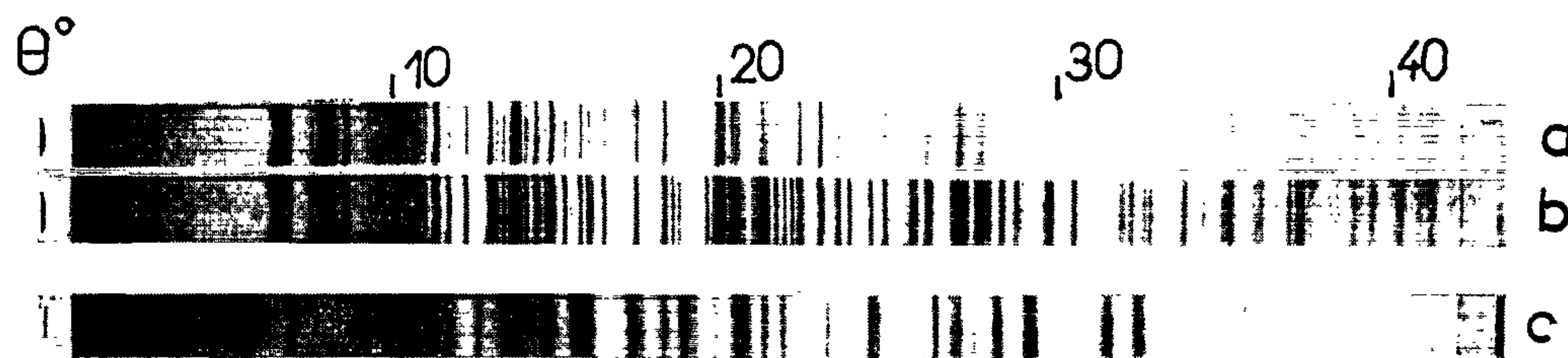


Fig. 3.

En résumé, l'étude des sels de lithium nous a permis de mettre en évidence de nouveaux persels de lithium, et en particulier un permétatantalate. La spectrométrie infrarouge nous laisse entrevoir l'entourage du niobium ou du tantale pour certains d'entre eux.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) A. V. LAPITSKII et SIMANOV, *Zhur. Fiz. Khim.*, 29, 1955, p. 1201.
(2) A. REISMAN et F. HOLTZBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6503.
(3) J. C. GRENIER, C. MARTIN et A. DURIF, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 87, 1964, p. 816.
(4) G. BLASSE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 326, 1964, p. 44.
(5) J. E. GUERCHAIS et R. ROHMER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2647.
(6) GRIGOR'EVA, SELEZNEVA et DUGANOVA, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1962, p. 875.
(7) BAILEY, *Thèse*, Bristol (Angleterre), 1952.
(8) R. STOMBERG, *Thèse*, Göteborg (Suède), 1965.
(9) P. TARTE et R. COLLONGES, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 135.
(10) T. DUPUIS et V. LORENZELLI, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4585.

(*Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système vanadium-oxygène : existence d'une nouvelle phase de composition* $VO_{2,33}$. Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans la série V_xO_{2x+1}, l'existence d'une nouvelle phase de composition $VO_{2,33}$ ou V_3O_7 est confirmée par diffraction X. Par réaction eutectoïde, à 660°C, elle évolue en V_2O_5 et V_6O_{13}.

Le système vanadium-oxygène apparaît comme très complexe, et de nombreux points restent encore à préciser. Si, dans le domaine V_2O_3-VO_2, les phases V_nO_{2n-1} (n compris entre 2 et 8) sont bien connues ([1]), il semble qu'au contraire, entre VO_2 et V_2O_5, seule la phase V_6O_{13} identifiée par Aebi ([2]) soit signalée. Ayant, sur ce point, déjà constaté ([3]) quelques anomalies, nous avons jugé bon de préciser certains détails.

Des mélanges, constitués à partir des oxydes V_2O_3 et V_2O_5, dans des compositions comprises entre $VO_{2,00}$ et $VO_{2,50}$ sont chauffés à 600°C, pendant 8 jours, en tubes de silice scellés sous vide. L'examen radio-

Tableau I.

θ.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	θ.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
3,92	11,25	10	17,41	2,60	10
8,62	5,49	5	17,51	2,56	25
9,62	4,61	20	17,91	2,50	10
9,78	4,53	25	18,22	2,46	15
10,81	4,106	60	18,81	2,38	5
12,16	3,656	55	20,00	2,25	5
12,40	3,587	100	20,62	2,18	10
12,64	3,52	25	21,11	2,14	5
12,60	3,27	10	21,59	2,09	5
14,14	3,15	10	24,48	1,859	50
14,59	3,056	40	24,95	1,826	25
14,78	3,02	20	25,03	1,82	15
15,10	2,95	20	25,55	1,78	15
15,58	2,87	15	27,95	1,64	15
15,70	2,84	15	29,26	1,57	10
16,36	2,73	10	29,41	1,56	10
17,05	2,63	10	30,48	1,52	10

cristallographique des divers résidus révèle en plus des phases V_2O_5, V_6O_{13} et VO_2 déjà signalées, la présence d'une nouvelle phase, qui apparaît pure pour la composition $VO_{2,33}$ ou V_3O_7. Cette phase existe déjà après 24 h de chauffage, et se forme également, dans les mêmes conditions, à partir de mélanges entre V_2O_5 et VO_2. L'oxyde V_3O_7 se présente sous forme de paillettes bleues brillantes, son spectre de poudre est donné dans le tableau I (radiation K_{α_1} du cuivre), l'étude cristallographique est en cours.

Sur la stabilité de cette nouvelle phase. — L'analyse thermique différentielle (A. T. D.) permet de suivre le comportement de V_3O_7 en fonction de la température. L'échantillon est placé dans un tube de silice scellé sous vide et s'adaptant au dispositif expérimental déjà décrit ([4]). La figure 1 reproduit la courbe enregistrée lors d'un chauffage de 150° C/h. L'examen radiocristallographique du produit trempé en *b* révélant la présence des deux phases V_6O_{13} et V_2O_5, il faut admettre que le premier phénomène endothermique *ab* entre 654 et 663°C caractérise la dismutation de V_3O_7 en V_6O_{13} et V_2O_5. Ce phénomène n'est pas réversible dans les conditions de l'A. T. D. mais un chauffage prolongé à 600°C reforme V_3O_7. Le deuxième phénomène entre 663 et 675°C est dû à la fusion du mélange $V_2O_5 + V_6O_{13}$ de composition $VO_{2,33}$, fusion

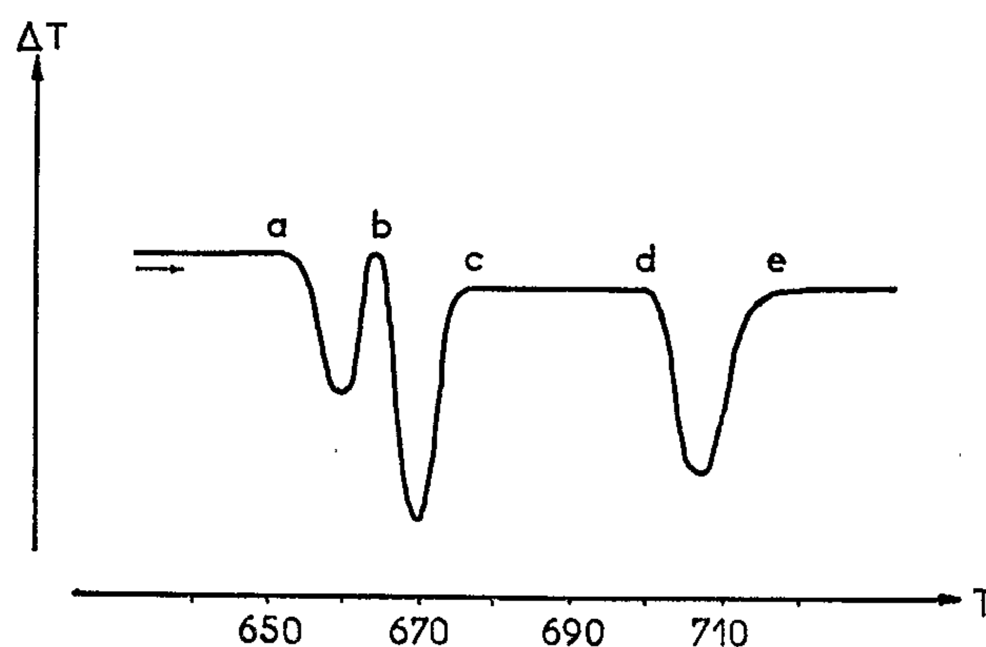


Fig. 1.

qui se produit à une température inférieure à celle de V_2O_5 (Tf de $V_2O_5 = 680 \pm 3$°C). Le produit, entre *c* et *d*, doit être considéré comme une dissolution de V_6O_{13} dans V_2O_5 fondu. La dismutation de V_6O_{13} en V_2O_5 et VO_2 se fait à 700°C (phénomène endothermique *de*) comme le montre l'examen X du produit formé après 712°C.

Il est très difficile de donner un sens exact aux phénomènes observés lors d'un refroidissement. En effet, à l'A. T. D. la descente en température est trop forte pour que l'équilibre, nécessaire à l'étude d'un diagramme, soit réalisé. Plusieurs points sont cependant à noter : le refroidissement de V_2O_5 pur suivi par A. T. D. est très complexe, deux phénomènes exothermiques très rapides en encadrent un endothermique. Quant à la phase V_6O_{13}, chauffée dans les mêmes conditions elle donne lieu à un seul pic endothermique dans le domaine de températures correspondant à celui de *de*, et au cours d'un refroidissement très lent il n'apparaît au contraire qu'un phénomène unique dû à la recombinaison de V_2O_5 et VO_2 en V_6O_{13}. Pendant le refroidissement du mélange $V_2O_5 + VO_2$, provenant de la phase $VO_{2,33}$, un peu de V_6O_{13} prend naissance, mais le phénomène

observé pour V_2O_5 se reproduit, et V_3O_7 n'a pas le temps de se former, vraisemblablement en raison de la recristallisation de V_2O_5.

Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par des essais effectués pendant huit jours en tube scellé sous vide, à différentes températures : en dessous de 300°C, la température est trop basse pour qu'une phase apparaisse, par contre de 400 à 640°C se forment les phases V_2O_5, V_3O_7, V_6O_{13} et VO_2. Pour des températures supérieures à 660°C, V_3O_7 n'existe plus. Ainsi donc, dès qu'il y a eu fusion, un refroidissement lent donnera uniquement les oxydes V_2O_5, V_6O_{13} et VO_2, ceci peut expliquer la non observation de la phase $VO_{2,33}$ dans les études antérieures.

Sur le diagramme vanadium-oxygène. — Les résultats ci-dessous apportent des données supplémentaires : une phase nouvelle existe pure pour la

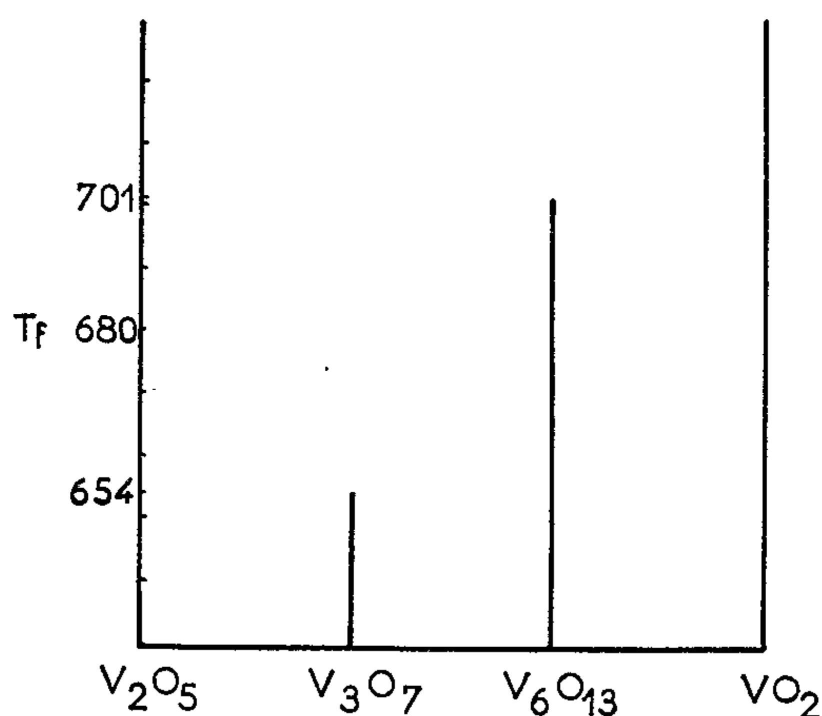


Fig. 2.

composition $VO_{2,33}$ et donne par réaction eutectoïde, vers 660°C, le mélange $V_6O_{13} + V_2O_5$. La fusion de ce mélange, à une température inférieure à celle de V_2O_5, permet de prévoir un eutectique entre V_2O_5 et V_6O_{13} de composition soit supérieure, soit inférieure à $VO_{2,33}$. Le schéma suivant (*fig.* 2) rappelle les phases en présence, en fonction de la température.

Étude chimique de V_3O_7. — L'évolution thermique de V_3O_7 a été suivie par analyse thermogravimétrique : sous oxygène le gain de poids continu, à partir de 400°C, donne l'hémipentoxyde vers 600°C; sous hydrogène la réduction débute d'abord lentement vers 350°C, puis s'effectue brutalement pour conduire à 600°C à la phase V_2O_3 sans qu'il soit possible de déceler d'intermédiaire par thermogravimétrie.

Essai de systématique. — Par comparaison avec la série V_nO_{2n-1}, il est logique de rassembler les oxydes V_6O_{13}, V_3O_7 et V_2O_5 en une autre série V_xO_{2x+1} en donnant à x les valeurs respectives 6, 3 et 2.

Du point de vue structural, il est possible d'envisager d'appliquer à la phase $VO_{2,33}$ ce qui a été établi par Gillis ([5]) sur V_6O_{13}. En considérant pour V_2O_5 le modèle de structure proposé par Bachmann, Ahmed et Barnes ([6]), V_3O_7 ou mieux V_6O_{14} peut s'obtenir par retrait d'un plan d'ions oxygène sur six. Seule la connaissance de la structure de V_3O_7 permettrait de confirmer cette hypothèse.

En résumé, dans la série V_xO_{2x+1}, dans laquelle entrent V_2O_5 et V_6O_{13}, un nouvel oxyde de composition $VO_{2,33}$ ou V_3O_7 a été mis en évidence et caractérisé par son spectre de diffraction X. A 660°C, il disparaît par réaction eutectoïde pour former V_6O_{13} et V_2O_5. Son oxydation conduit directement à V_2O_5, et sa réduction par l'hydrogène donne V_2O_3 sans intermédiaire visible par thermogravimétrie. Quelques données nouvelles sur le diagramme vanadium-oxygène sont indiquées, et seront complétées par l'étude thermique du domaine compris entre V_2O_5 et VO_2.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

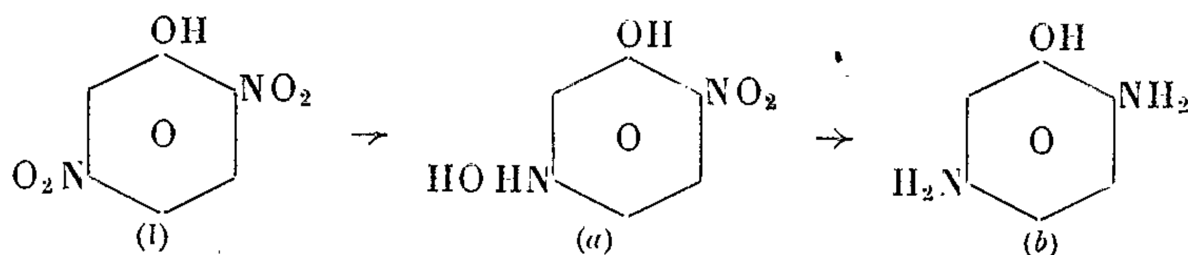
([1]) G. Andersson, *Acta chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1599.
([2]) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 8.
([3]) J. Tudo et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1177.
([4]) J. Tudo, *Thèse*, Lille, 1964.
([5]) E. Gillis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4765.
([6]) H. G. Bachmann, F. R. Ahmed et W. H. Barnes, *Z. Krist.*, 115, 1961, p. 110.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
104, *rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction sélective à potentiel contrôlé de quelques ortho- et paradinitrobenzènes substitués par des groupements du type* — OR. Note (*) de M. **André Tallec**, transmise par M. Marcel Delépine.

Dans une Note précédente (¹) nous avons signalé la possibilité de réduire sélectivement les deux groupements nitrés du dinitro-2.4 phénol en utilisant la méthode d'électrolyse à potentiel contrôlé, en milieu acide et sur cathode de mercure. Nous avons appliqué la méthode à des ortho- et paradinitrobenzènes substitués par des groupements du type —OR (R étant l'hydrogène ou un groupement alcoyle).

1. *Réduction du dinitro-2.5 phénol.* — Le schéma de réduction est le suivant :



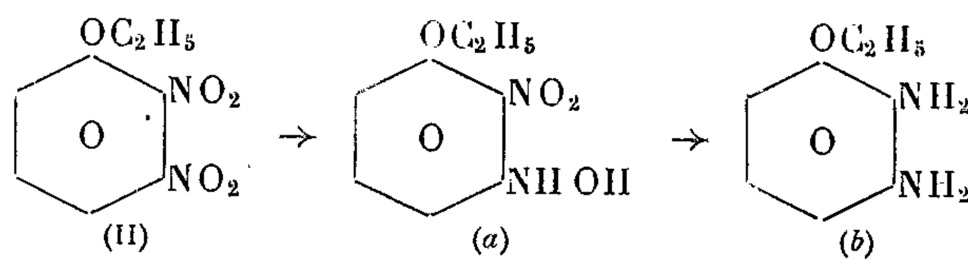
a. Le nitro-2 hydroxylamino-5 phénol : $C_6H_6N_2O_4$; électrolyte support : H_2SO_4 N-éthanol (1-1); température : 20°C; potentiel de cathode E (E. C. S.) = + 25 mV.

Cette hydroxylamine, après recristallisation dans le benzène, fond à 160°C.

b. Le diamino-2.5 phénol : H_2SO_4 2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV.

Ce composé a été caractérisé par son dérivé triacétylé, F 236°C (²) et par son dérivé tribenzoylé $C_{27}H_{20}O_4N_2$, F 235°C, après recristallisation dans l'acide acétique.

2. *Réduction du dinitro-2.3 phénétol.* — Le schéma de réduction est le suivant :



et l'on obtient

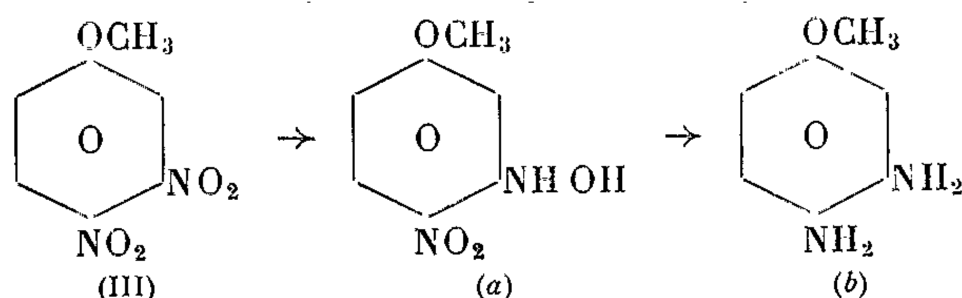
a. Le nitro-2 hydroxylamino-3 phénétol : H_2SO_4 2 N-éthanol (1-3); 20°C; E (E. C. S.) = — 100 mV.

Il a été caractérisé sous forme de dinitro-2.2′ diéthoxy-3.3′ azoxybenzène $C_{16}H_{16}N_4O_7$, F 185°C, après recristallisation dans l'éther de pétrole.

b. Le diamino-2.3 phénétol : H_2SO_4 2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV.

Cette diamine a été caractérisée par son dérivé dibenzoylé $C_{22}H_{20}N_2O_3$, F 165°C, après recristallisation dans l'éthanol.

3. *Réduction du dinitro-3.4 anisol.* — Le schéma de réduction est le suivant :



et l'on obtient :

a. L'hydroxylamino-3 nitro-4 anisol $C_7H_8N_2O_4$: H_2SO_4 2 N-éthanol (1-3); 20°C; E (E. C. S.) = — 100 mV.

Après recristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole, cette hydroxylamine fond à 145°C.

b. Le diamino-3.4 anisol : H_2SO_4 2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV. Le dérivé dibenzoylé de cette diamine $C_{21}H_{18}N_2O_3$, fond à 254°C, après recristallisation dans l'acide acétique.

Les structures proposées pour les produits de réduction sont établies comme suit :

— l'étude coulométrique de la réduction des trois composés dinitrés montre, à potentiel faiblement négatif, un premier stade de réduction à 4 électrons, correspondant à la formation d'une hydroxylamine. C'est donc le groupement nitré situé en méta par rapport au substituant —OR qui subit le premier la réduction. En effet, la réduction d'un groupement nitré situé en ortho ou para d'un radical —OR, s'effectue toujours directement à 6 électrons ([3]);

— de plus, il n'y a pas élimination du radical —R lors de la réduction des composés (II) et (III), contrairement à ce qui se passerait si un groupement nitré situé en ortho ou para de —OR subissait le premier la réduction ([3]).

N. B. — Aucune des phénylhydroxylamines citées ne subit la transposition de Gattermann : l'hydroxylamine (I *a*) parce que la position para de NHOH est occupée, les hydroxylamines (II *a*) et (III *a*) parce qu'il existe un groupement NO_2 en ortho de NHOH ([4]).

Ces phénylhydroxylamines ou leurs produits de caractérisation étaient inconnus à ce jour.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) A. Tallec, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3418.
([2]) Kehrmann et Betsch, *Berichte*, 30, 1897, p. 2098.
([3]) M. Le Guyader et G. Leroyer, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 167.
([4]) A. Tallec et D. Peltier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 400.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des aldéhydes gras avec les homophtalimides.* Note (*) de MM. **Claude Fournier** et **Jean Décombe**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les aldéhydes gras peuvent se condenser avec les homophtalimides au même titre que les aldéhydes aromatiques, mais ils donnent lieu à des réactions plus diversifiées. Les dérivés éthylidéniques normaux ne s'obtiennent qu'avec les aldéhydes en C_2, C_3 et C_4. Le formal et le chloral ont des comportements particuliers. Les réactions sont plus faciles avec les dérivés N-substitués qu'avec l'homophtalimide elle-même.

On sait depuis longtemps que les atomes d'hydrogène du groupement méthylénique de l'homophtalimide et de ses dérivés N-substitués possèdent une grande mobilité, mise en évidence par les réactions d'alcoylation ([1]) et de condensation avec : les dérivés nitrosés ([2]), les sels de diazonium ([3]) et le benzaldéhyde ([4]). Ces diverses réactions ont été plus récemment généralisées par R. Vittenet ([5]) puis par R. Dabard ([6]). En particulier il est établi qu'en milieu hydroalcoolique les homophtalimides se condensent très rapidement avec le benzaldéhyde, dès la température du bain-marie et en présence de traces de diéthylamine ou de pipéridine pour donner directement le dérivé benzylidénique correspondant. Mais à notre connaissance, l'action des aldéhydes gras sur les homophtalimides n'a jamais fait l'objet d'aucune étude. Nous avons en partie comblé cette lacune en examinant systématiquement le comportement de l'homophtalimide et de ses dérivés N-méthylé et N-phénylé vis-à-vis du formol, de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde, du butyraldéhyde, de l'isobutyraldéhyde, de l'œnanthol et du chloral.

Les condensations ont été conduites soit à froid, soit en chauffant au bain-marie à reflux pendant 30 à 60 mn, suivant les termes, un mélange d'homophtalimide et d'aldéhyde en solution alcoolique dans laquelle on a ajouté quelques gouttes de pipéridine; on laisse ensuite refroidir (au besoin dans la glacière) et l'on essore le produit solide cristallisé qui précipite au bout d'un temps plus ou moins long; les eaux mères évaporées laissent des colles.

1. Seules les aldéhydes acétique, propionique, butyrique et isobutyrique ont donné avec des rendements variables les alcoylidène-homophtalimides. En aucun cas on n'a pu isoler l'alcool secondaire qui aurait résulté d'une simple addition. La N-méthylhomophtalimide donne systématiquement les rendements les plus élevés; vient ensuite le dérivé N-phénylé. L'homophtalimide elle-même donne toujours de faibles rendements et dans le cas de l'aldéhyde acétique il n'a pas été possible d'isoler de produits définis. Quant à l'œnanthol il ne fournit dans tous les cas que des masses résineuses.

Le tableau suivant donne les points de fusion et les rendements des produits obtenus :

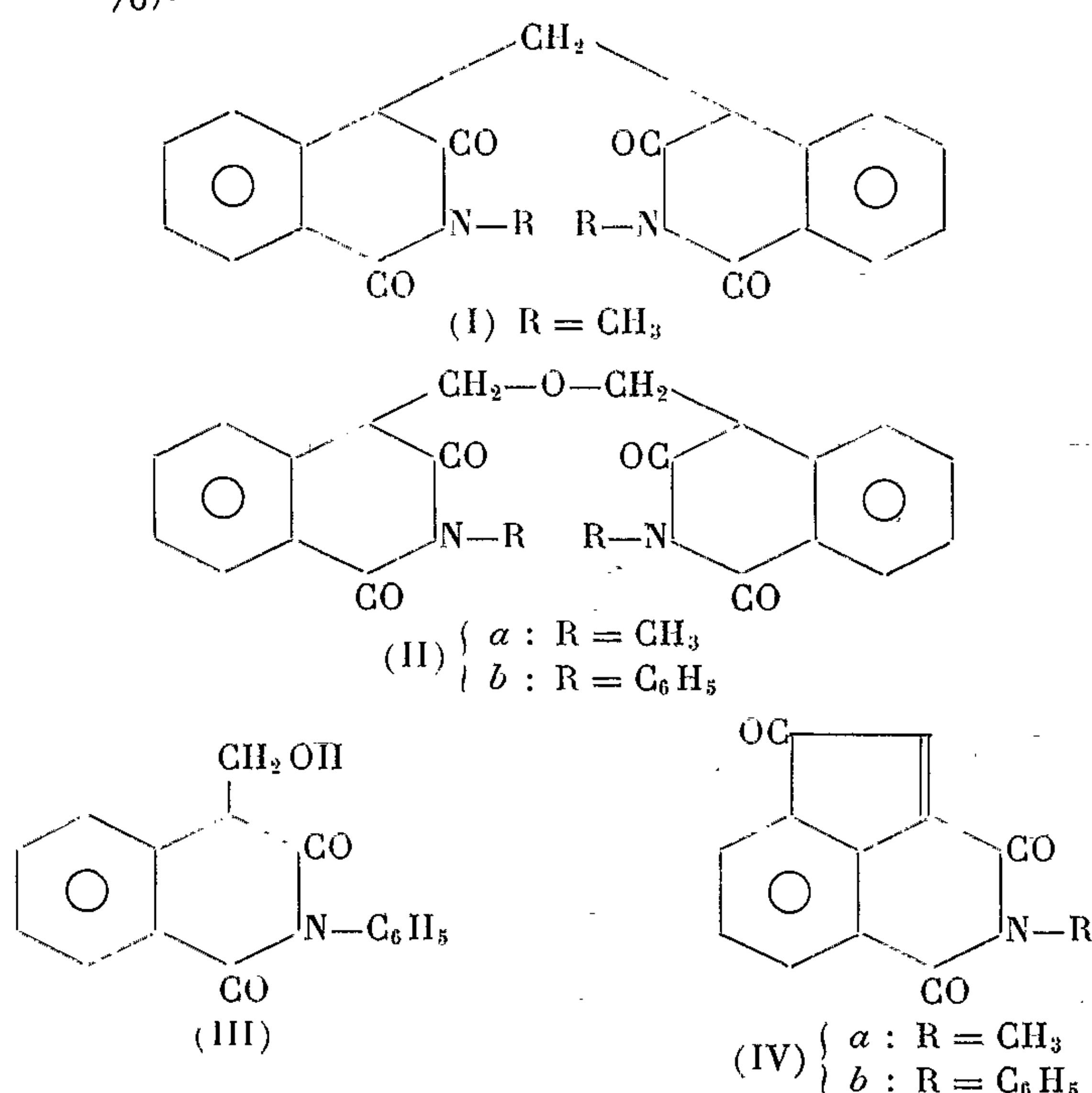
Aldéhydes.	Homophtalimide. F (°C).	Rdt (%).	N-méthylhomophtalimide. F (°C).	Rdt (%).	N-phénylhomophtalimide. F (°C).	Rdt (%).
C_2H_4O......	–	–	243	76	255	63
C_3H_6O......	250	24	245	61	240	30
C_4H_8O......	288	9	186	44	222	17
C_4H_8O iso...	108	28	78	52	184	40

2. Dans les mêmes conditions le formol donne lieu à des réactions différentes :

a. Avec l'homophtalimide, on n'obtient qu'un produit mal défini, non recristallisable.

b. Avec la N-méthylhomophtalimide, on obtient à froid, le dérivé bis-méthylénique (I) (F 270°; Rdt 50 %) et à chaud un mélange de dérivé bis-méthylénique (Rdt 63 %) et d'étheroxyde (II *a*) (F 295°; Rdt 27 %) facilement séparable par l'acide acétique.

c. avec la N-phénylhomophtalimide on obtient après 1 h de chauffage le dérivé méthylolé (III) (F 206°; Rdt 95 %) et après 3 h de chauffage un mélange de dérivé méthylolé (Rdt 85 %) et d'éther oxyde (II *b*) (F 236°; Rdt 11 %).



Le composé (III) ne réagit ni avec l'isocyanate de phényle, ni avec le chlorure de benzoyle, ni avec l'anhydride acétique, mais il donne sous l'action du chlorure de thionyle, avec un rendement de 20 % seulement, un dérivé chlorométhylé (F 306°).

Dosage de chlore : $C_{16}H_{11}O_2NCl$, calculé % Cl, 12,47 trouvé % Cl, 12,44.

3. Quant au chloral, il ne réagit pas dans les conditions précédentes. Mais si l'on remplace la pipéridine par l'acétate de sodium, à chaud, on obtient une solution bleu-indigo, qui par refroidissement laisse déposer au bout de quelques heures un solide blanc. Les eaux mères soumises à l'évaporation abandonnent une colle bleue qui vire au rouge sous l'action des acides et dont il n'a pas été possible d'isoler un produit défini. L'acétate de sodium n'intervient pas ici comme simple catalyseur alcalin. En effet les solides blancs obtenus ne contiennent pas de chlore et les rendements augmentent avec la quantité d'acétate de sodium utilisée. Pour obtenir des rendements acceptables il faut au moins 3,5 molécules d'acétate de sodium cristallisé pour une molécule d'homophtalimide. L'homophtalimide elle-même n'a conduit qu'à une résine bleue. Quant aux produits obtenus avec ses dérivés de substitution à l'azote, nous leur attribuons, selon toute vraisemblance, les formules (IV*a*) et (IV*b*).

a. (IV*a*) se forme avec un rendement de 68 % et fond à 196°.

Dosage d'azote : $C_{12}H_7O_3N$, calculé %, N 6,57, trouvé %, N 6,55.

b. (IV*b*) se forme avec un rendement de 51 % et fond à 228°.

Dosage d'azote : $C_{17}H_9O_3N$, calculé %, N 5,09, trouvé %, N 5,14.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) GABRIEL, *Ber. chem. Ges.*, 19, 1886, p. 2363.
(2) A. MEYER et R. VITTENET, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 531.
(3) A. MEYER et R. VITTENET, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 885.
(4) A. MEYER et R. VITTENET, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 401.
(5) R. VITTENET, *Thèse*, Dijon, 1932.
(6) R. DABARD, *Thèse*, Dijon, 1962.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des cétones α, β-éthyléniques par action des organo-cadmiens sur les chlorures d'acides α, β-insaturés.* Note (*) de M[lle] **Monique Langlais**, MM. **André Buzas**, **Georges Soussan** et **Pierre Fréon**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action des organo-cadmiens usuels sur les chlorures d'acides α, β-éthyléniques permet l'obtention des cétones éthyléniques correspondantes, d'une manière paraissant assez générale, et avec des résultats de l'ordre de 40 à 65 %, dans des conditions expérimentales qui ont été déterminées.

Rappelons brièvement les méthodes les plus couramment utilisées jusqu'ici à la préparation des cétones α-éthyléniques [1] :

— crotonisation;

— traitement des cétones β-halogénées par la diméthylaniline;

— action des chlorures d'acides sur les oléfines en présence de $AlCl_3$;

— action des organo-magnésiens ou zinciques sur les chlorures d'acides éthyléniques.

Signalons cependant que certaines de ces méthodes ne sont pas toujours très générales, ou conduisent parfois à des rendements médiocres et de réactions secondaires.

L'action des organo-cadmiens sur les chlorures d'acides permet la synthèse facile des cétones saturées. Nous nous sommes proposé d'étendre cette méthode à la préparation des cétones α, β-insaturées à partir des chlorures d'acides correspondants.

La littérature ne signale à ce sujet que deux tentatives de synthèses :

1° Le cas très particulier de cétones appartenant à la série de la vitamine A [2];

2° L'étude de Nightingale [3] sur le comportement des chlorures de crotonyle et de cinnamyle vis-à-vis des organo-cadmiens. Il n'a réussi à obtenir la cétone que dans le cas de l'action du chlorure de cinnamyle sur le diphényl-cadmien usuel (Rdt 40 %). Dans les autres cas et avec le chlorure de crotonyle, il n'a pu isoler aucun produit cétonique.

Nous avons repris l'étude de la réaction des chlorures de crotonyle et cinnamyle sur divers organo-cadmiens bruts obtenus par la réaction $RMgX + CdCl_2$ et nous avons cherché à établir les conditions opératoires favorables à l'obtention de la cétone.

Les essais ont montré que la réaction est très sensible à un certain nombre de facteurs, et en particulier :

1° à l'ordre d'addition des réactifs et à leurs proportions relatives;

2° à la durée et à la température de condensation;

3° à la dilution.

L'addition du chlorure d'acide dans le cadmien conduit à de mauvais rendements en cétone, qui deviennent meilleurs lorsqu'on effectue l'addition en sens inverse. Ayant d'autre part constaté qu'un excès de l'un ou de l'autre des réactifs n'entraîne aucune amélioration du rendement, nous avons utilisé systématiquement un excès de 10 % en chlorure d'acide.

La condensation est effectuée à la température d'ébullition du solvant utilisé (éther ou benzène). Nous avons constaté qu'à la température ambiante la réaction est très paresseuse et pratiquement nulle à 0°. Dans certains cas la température d'ébullition de l'éther est insuffisante et nous avons opéré dans le benzène bouillant; ce solvant présente également l'avantage de conduire à un milieu réactionnel homogène.

D'autre part, après addition des réactifs, une durée de chauffage de 2 h s'est révélée suffisante.

La dilution ne nous paraît pas modifier sensiblement les rendements, et nous avons généralement utilisé des solutions titrant environ 2 N.

Compte tenu de ces diverses considérations, nous avons pu condenser le chlorure de crotonyle et le chlorure de cinnamyle à la fois sur des cadmiens aliphatiques et aromatiques. Les rendements en cétones α, β-éthyléniques isolées sont en moyenne de 40 à 65 %.

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-CH_3 \qquad\qquad R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-C_6H_5$$

R.	Solvant Rdt (%). Éther.	Benzène.	É (°C).	2.4-DNPH (°C).	Solvant Rdt (%). Éther.	Benzène.	É ou F (°C).	2.4-DNPH (°C).
CH_3...	56	55	118-120	160	52	–	F 41-42 $É_{0,2}$ 83	224
C_3H_7..	25	50	$É_{50}$ 78-80	143	21	50	$É_2$ 116-118 F 40	180
C_4H_9..	25	40	$É_{10}$ 64-67	110		40	$É_2$ 126-130	200
C_6H_5..	50	45	$É_7$ 120-122	212	65	–	F 55-56	248

Partie expérimentale. — Les chlorures de crotonyle et cinnamyle ont été obtenus par action du $SOCl_2$ sur les acides correspondants. On les redistille immédiatement avant l'emploi.

Exemples : 1° *Condensation du chlorure de crotonyle sur le diméthylcadmien brut dans l'éther.* — Le cadmien est obtenu de la manière habituelle par action d'une demi-mole $CdCl_2$ pur et sec sur 1 mole dosée de CH_3MgBr dans 600 ml d'éther anhydre. On ajoute le cadmien peu à peu et sous vive agitation dans le chlorure d'acide (1 mole + 10 %) dissous dans 300 ml d'éther anhydre, cette solution étant préalablement portée à l'ébullition.

Après addition, on poursuit le reflux 2 h au bain-marie. On décompose le mélange réactionnel en le versant dans 200 ml de HCl 10 % en présence de glace. L'excès de chlorure d'acide est détruit par addition de NH_4OH diluée au 1/3 en présence de glace. On chasse l'éther par distillation à la pression atmosphérique, puis on isole l'éthylidène acétone par distillation fractionnée; É 117-119°; Rdt 56 %; 2.4-DNPH, F 160°.

2° *Condensation du chlorure de crotonyle sur le dipropylcadmien brut, dans le benzène.* — Après avoir préparé le cadmien selon les conditions habituelles, on distille l'éther tout en ajoutant un égal volume de benzène anhydre de manière à maintenir la même dilution. L'addition du cadmien dans le chlorure d'acide en solution dans le benzène ainsi que les traitements ultérieurs sont identiques aux précédents; $É_{50}$ 78-80°; Rdt 50 %; 2.4-DNPH, F 143°.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) *Chemistry of carbon compounds* (Rodd), 1, p. 529-533.
(2) I. M. Heilbron, E. R. H. Jones et D. G. O'Sullivan, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 866.
(3) Nightingale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 416.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, Bâtiment* 411, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Structures framboïdales dans la météorite d'Orgueil.* Note (*) de M. **Jacques Jedwab**, transmise par M. Paul Fourmarier.

On décrit des agglomérations de microcristaux de magnétite observées en microscopie de réflexion dans la météorite d'Orgueil. Ces structures sont analogues à celles de la pyrite framboïdale qu'on trouve fréquemment dans les sédiments carbonés terrestres.

Dans un travail consacré à l'étude des microstructures observées dans les météorites carbonées, Mueller [1] signale la présence de globules de magnétite et de verre. Suivant cet auteur, les courbes de fréquence des dimensions de ces globules sont très similaires, ce qui indiquerait que des processus identiques ont présidé à leur classement et à leur dépôt. Comme l'origine inorganique de la magnétite n'a jamais été mise en question, l'auteur conclut que les globules de verre, et en général toutes les structures organisées trouvées dans les météorites carbonées sont d'origine non biogénique, exception faite des grains de pollen et autres corps similaires, introduits par contamination terrestre.

L'examen microscopique de fragments de la météorite d'Orgueil en lumière réfléchie sous immersion d'huile nous a montré des particularités structurelles intéressantes, susceptibles d'entraîner une révision des conclusions de Mueller.

La méthode de préparation des échantillons a été réduite à sa plus simple expression pour conserver au mieux les relations de position entre les composants de la météorite. En effet, si l'on doit admettre la possibilité d'une contamination terrestre pour des particules transparentes ou opaques observées isolément, on ne peut exclure aussi rapidement une origine extra-terrestre pour des particules groupées d'une manière régulière à l'intérieur de la matière carbonée et en mélange intime avec elle. Cette préparation a donc été limitée à un collage à froid sur des porte-objet de fragments millimétriques. Le polissage a également été évité.

L'observation de la surface des fragments montre au grossissement 250 fois des cristaux idiomorphes de magnétite et de troïlite partiellement oxydée, déjà décrits par Mueller [1] et Nagy et Claus [2], qui avaient fait leurs recherches sur des lames minces et des frottis observés en lumière transmise.

L'examen au grossissement 1300 fois fait par contre apparaître une autre forme de magnétite, beaucoup plus abondante que les grands cristaux idiomorphes : ce sont des microcristaux sensiblement sphériques, de

diamètre compris entre 0,3 et 3 μ. Nous attribuons provisoirement ces microcristaux à la magnétite d'après leur couleur et leur éclat.

Ces microcristaux sont typiquement groupés en amas sphériques réguliers, comptant plusieurs dizaines de microcristaux ayant tous un diamètre approximativement identique dans une même sphère. Ces sphères mesurent entre 4 et 25 μ et sont dispersées dans la masse de la météorite, mais avec une certaine irrégularité : certaines plages en sont dépourvues, tandis qu'ailleurs, les sphères sont jointives. Elles peuvent aussi être incluses dans des amas informes de microcristaux d'une dimension différente. Les microcristaux se présentent également en individus isolés, en amas lâches de quelques unités, ou encore tapissent des cavités.

La description de ces groupements réguliers de microcristaux de magnétite s'applique étroitement à celle de la pyrite « framboïdale » qu'on trouve en abondance dans de nombreux sédiments carbonés terrestres, comme les charbons, les schistes carbonés, les calcaires bitumineux, d'âges paléozoïque à récent, ainsi que dans les sédiments marins et lacustres actuels ([3]). L'origine de ces pyritosphères est très controversée, car on peut y voir soit des fossiles ([3]), soit des résidus de processus chimiques ou biochimiques encore obscurs ([4]). Il ne fait cependant pas de doute que la pyrite framboïdale ne se rencontre que dans des roches sédimentaires, déposées en milieu aqueux riche en résidus organiques.

Certains auteurs ([5]) ont déduit de la composition minéralogique et chimique de la météorite d'Orgueil des conditions de formation à basse température et en milieu aqueux. Il est donc licite de rapprocher les structures framboïdales de la magnétite microcristalline de la météorite d'Orgueil des pyritosphères terrestres, d'autant plus que cette structure n'a pas encore été observée dans les météorites non carbonées, beaucoup plus fréquentes ([6]), ([7]), ([8]); mais cela pourrait être dû à une lacune d'observation.

Il faut cependant reconnaître que la structure framboïdale est assez rudimentaire, et qu'elle pourrait être le résultat d'un processus purement physique d'agglomération de particules magnétiques dans un milieu très fluide, tel que devait être la « nuée ardente » qu'avait supposée Mueller ([1]) pour expliquer l'abondance de sphérules de verre, d'olivine et de magnetite dans les météorites carbonées. Mais dans un tel processus, l'accumulation de particules bien calibrées est assez difficile à concevoir.

Une étude plus approfondie de la nature et des dimensions des framboïdes terrestres et des relations qui régissent les dimensions des sphères et des microcristaux s'impose, de même qu'une étude de modèles physiques d'agglomération de particules magnétiques de dimensions variables.

M. A. Cavaille, Conservateur du Musée d'Histoire naturelle de Montauban nous a transmis un fragment de la météorite d'Orgueil. MM. E. Picciotto (Université Libre de Bruxelles) et J. Duchesne (Université de Liège), nous ont donné de précieuses informations.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) G. Mueller, in *Advances in organic geochemistry*, Oxford, 1964, p. 119-140.
(2) B. Nagy, et G. Claus, *Ibid*, p. 115-118.
(3) L. G. Love, in *Biogeochemistry of sulfur isotopes*, Yale, 1962, p. 121-143.
(4) J. R. Vallentyne, *Trans. N. Y. Acad. Sc.*, série II, 25, 1962, p. 177-189.
(5) B. Nagy W. G. Meinschein et D. G. Hennessy, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 108, 1963, p. 534-552.
(6) G. P. Merrill, *U. S. Nat. Mus.*, Bull. 149, Washington, 1930.
(7) P. Ramdohr, *Chem. Erde.*, 23, 1963, p. 119-145.
(8) S. H. Perry, *U. S. Nat. Mus. Bull.*, 184, Washington, 1944.

(Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Géochimie).
50, avenue F.-D. Roosevelt, Bruxelles, 5.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructure de l'ovule de Lin,* Linum usitatissimum *L. L'assise jaquette ou endothélium.* Note (*) de M. **Bernard Vazart** et Mme **Jacqueline Vazart**, présentée par M. Roger Buvat.

Les cellules endothéliales du Lin sont caractérisées par une structure semi-méristématique, par le grand développement du réticulum endoplasmique et par l'abondance des connections intercellulaires. Elles sont isolées du sac embryonnaire par une membrane épaisse dépourvue de plasmodesmes et doublée d'une cuticule qui semble interdire tout échange entre les deux formations.

Chez beaucoup d'Angiospermes à ovule ténuinucellé, le sac embryonnaire est enveloppé par une assise cellulaire d'origine tégumentaire, appelée jaquette ou endothélium. Maheshwari (1) pense que cette assise, dont les caractères cytologiques sont remarquables, intervient dans l'acheminement des matériaux nourriciers, et d'autres auteurs ont même supposé que ses cellules sécrétaient des enzymes participant à leur métabolisation. Cette interprétation paraît toutefois peu probable en raison de la cutinisation précoce de la paroi de séparation. Par ailleurs, en microscopie photonique, les cellules endothéliales offrent un aspect méristématique qui peut s'expliquer par le fait qu'elles se divisent fréquemment. Car l'extension de leur paroi est limitée, et l'ajustement des dimensions de la jaquette à celles du sac, dont la croissance est considérable, ne se fait que par leur multiplication.

Ces diverses particularités nous ont incités à entreprendre l'étude inframicroscopique de cette assise chez *Linum usitatissimum* L., espèce déjà bien connue du point de vue cytologique.

Les ovules ont été fixés par le tétroxyde d'osmium à 1 % ou par le permanganate de potassium à 2 %, à une température de 2° pendant 45 mn (pH 7,4, inclusion dans l'araldite). Les coupes n'ont pas été contrastées. A titre de comparaison, nous avons étudié conjointement les autres tissus des téguments, les cellules du sac embryonnaire, et celles du méristème radiculaire. Les ovules observés étaient prêts à être fécondés.

Dans le cas de fixation de courte durée, le tétroxyde d'osmium et le permanganate produisent des effets différents mais complémentaires. Le premier procure des images satisfaisantes pour la pellicule ectoplasmique et le tonoplaste (conservation des plasmodesmes et des vacuoles), pour le stroma des plastes et des mitochondries, pour les ribosomes, le nucléole et la chromatine; par contre, les enveloppes des plastes, des mitochondries et du noyau ne sont pas visibles. Le second assure leur immobilisation et leur contraste, ainsi que ceux des membranes lipoprotéiques constituant le réticulum endoplasmique; mais la pellicule ectoplasmique et le tonoplaste sont détériorés, les vacuoles détruites ou très déformées; les nucléoles ne sont plus repérables; les plasmodesmes

ne sont apparents que lorsqu'ils sont traversés par le réticulum endoplasmique.

Organisation générale des cellules (*pl.* I et II). — La disposition régulière des cellules de la jaquette et de leurs organites est évidente sur les coupes longitudinales. Les noyaux sont tous situés au même niveau, dans la région centrale de la cellule, mais légèrement déportés vers l'extrémité opposée au sac embryonnaire. Ils sont flanqués de grandes vacuoles arrondies entourées d'autres plus petites. A proximité du noyau sont localisés les plastes. Ils sont mêlés à des mitochondries qu'on trouve aussi dispersées dans tout le cytoplasme. Les portions marginales des cellules, vers le sac embryonnaire et vers l'intérieur du tégument, sont occupées par des nappes de réticulum endoplasmique qui se plient et se replient entre le noyau, les vacuoles et la paroi cellulosique. Les cellules de la jaquette communiquent entre elles par de nombreux plasmodesmes; mais ceux-ci sont complètement absents dans la paroi attenante au sac embryonnaire.

Le noyau est entouré d'une enveloppe double qui est en continuité directe avec le réticulum endoplasmique. A ce stade, où les cellules n'ont plus d'activité mitotique, cette enveloppe ne montre que de rares interruptions (*pl.* IV et V, A). Pourtant, dans les noyaux fixés par le tétroxyde d'osmium, on distingue à son niveau de nombreux pores annulaires composés d'un ménisque biconcave qui se prolonge dans la profondeur du noyau par une sorte de tube (*pl.* V, C).

Les nucléoles se présentent sous un aspect granuleux dû à la section d'éléments fibrillaires. La plupart sont entrouverts ou cupuliformes (*pl.* III).

Les éléments chromosomiques forment de volumineux chromocentres ovoïdes (*pl.* I, IV et V), reliés à des travées de même nature, particuliè-

EXPLICATION DES PLANCHES.

Cellules endothéliales de l'ovule de *Linum usitatissimum*.

Légende : chr, chromocentre; *Cy*, cytoplasme; *en*, enveloppe nucléaire; *G*, Golgi; *m*, mitochondrie; *N*, noyau; *nuc*, nucléole; *p*, plaste; *pl*, plasmodesme; *po*, pore; *r. e*, réticulum endoplasmique; *s. e.*, sac embryonnaire; *v*, vacuole.

Pl. I (G × 7 000). — Coupe longitudinale ($KMnO_4$); disposition régulière des cellules, alignement des noyaux, localisation des plastes dans la région périnucléaire, développement du réticulum endoplasmique aux deux pôles des cellules, cuticule entre le sac embryonnaire et la jaquette.

Pl. II (G × 10 500). — Idem (OsO_4, sans contrastant); le nucléole et les vacuoles sont conservés ainsi que la pellicule ectoplasmique, nombreux plasmodesmes; par contre, les membranes lipo-protéiques limitant le noyau, les plastes, les mitochondries et le réticulum endoplasmique ne sont pas visibles.

Pl. III (G × 18 000). — Coupe oblique d'une cellule (OsO_4); mêmes remarques que pour la planche précédente; le nucléole déverse un matériel granuleux dans le noyau.

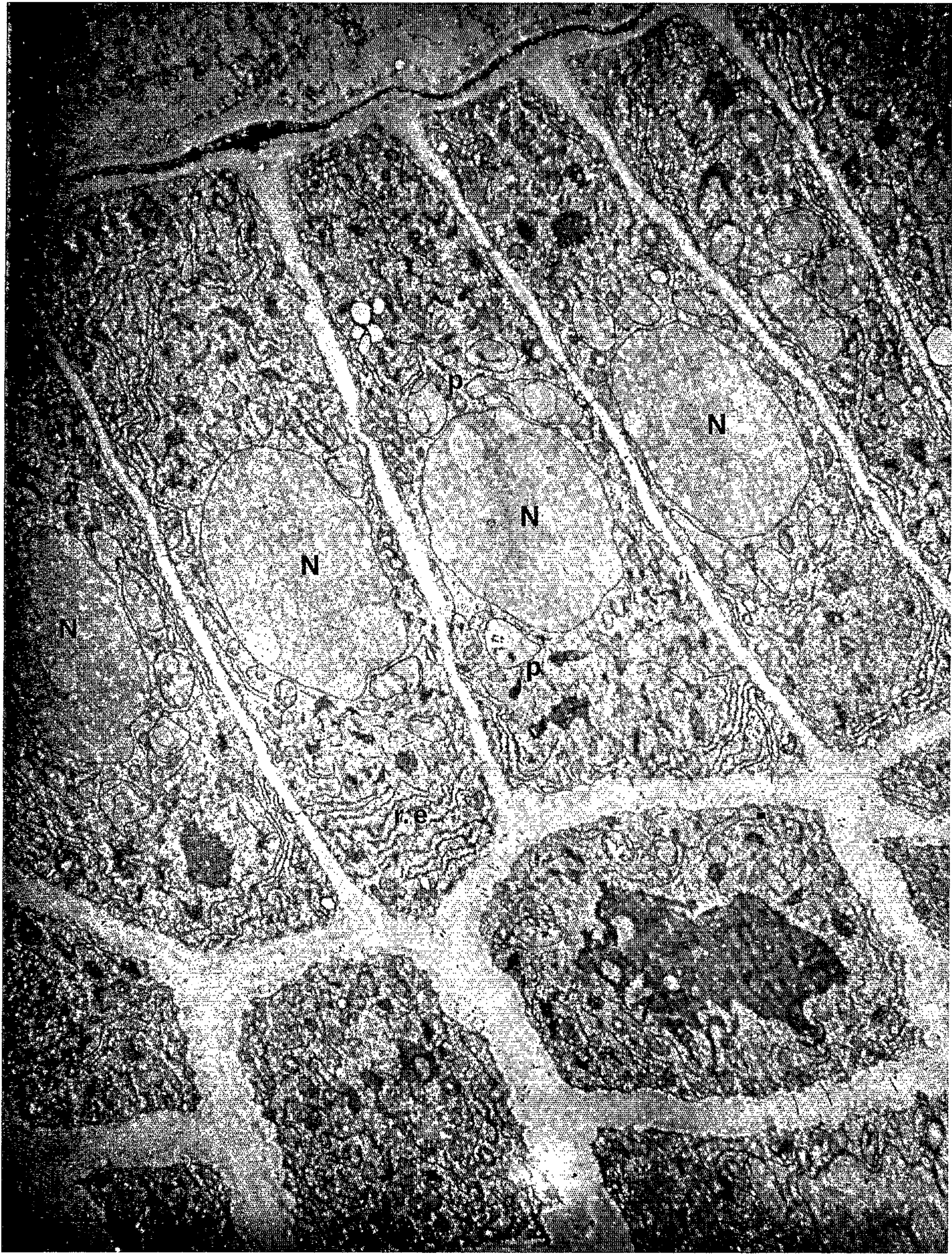
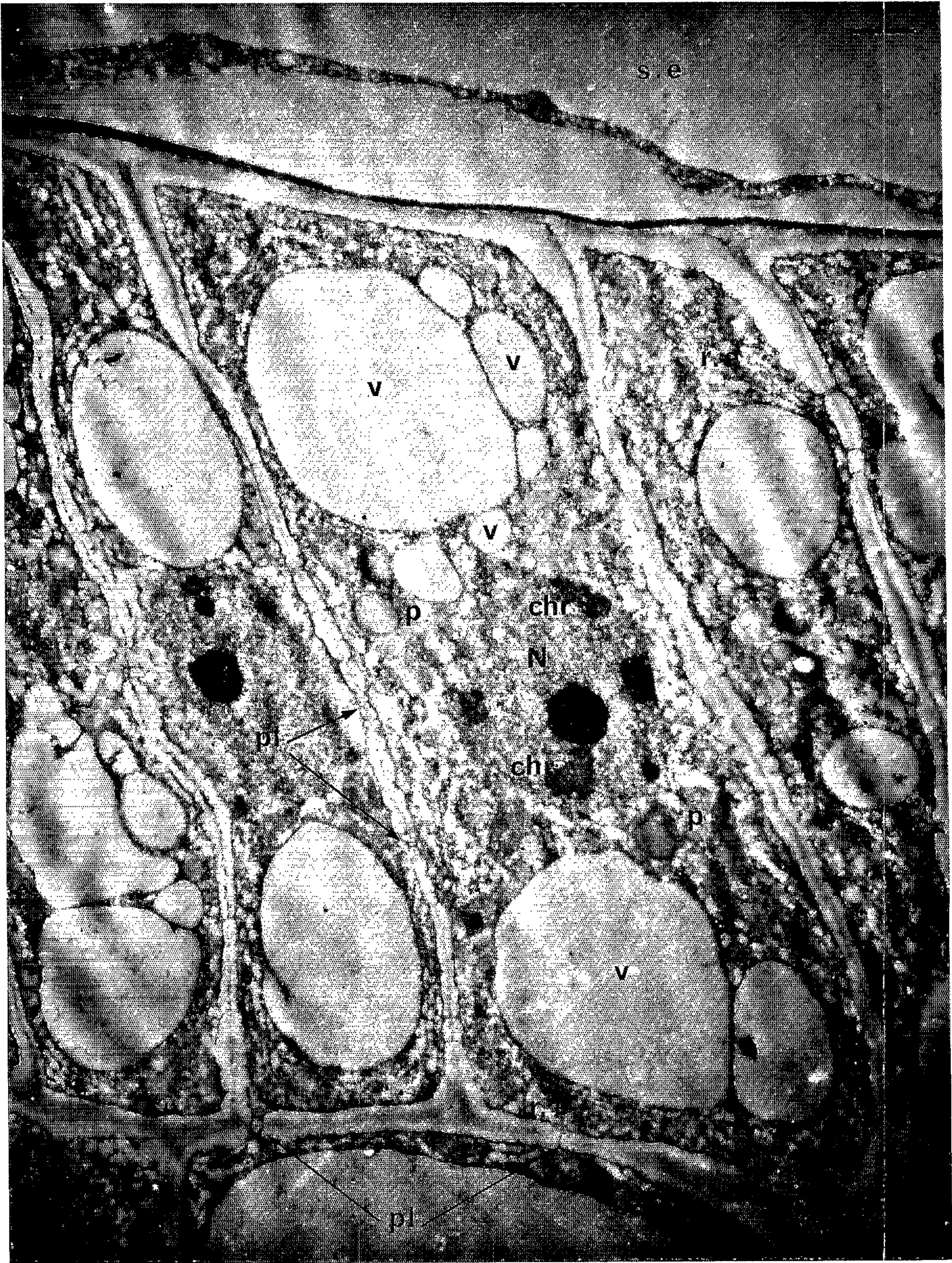
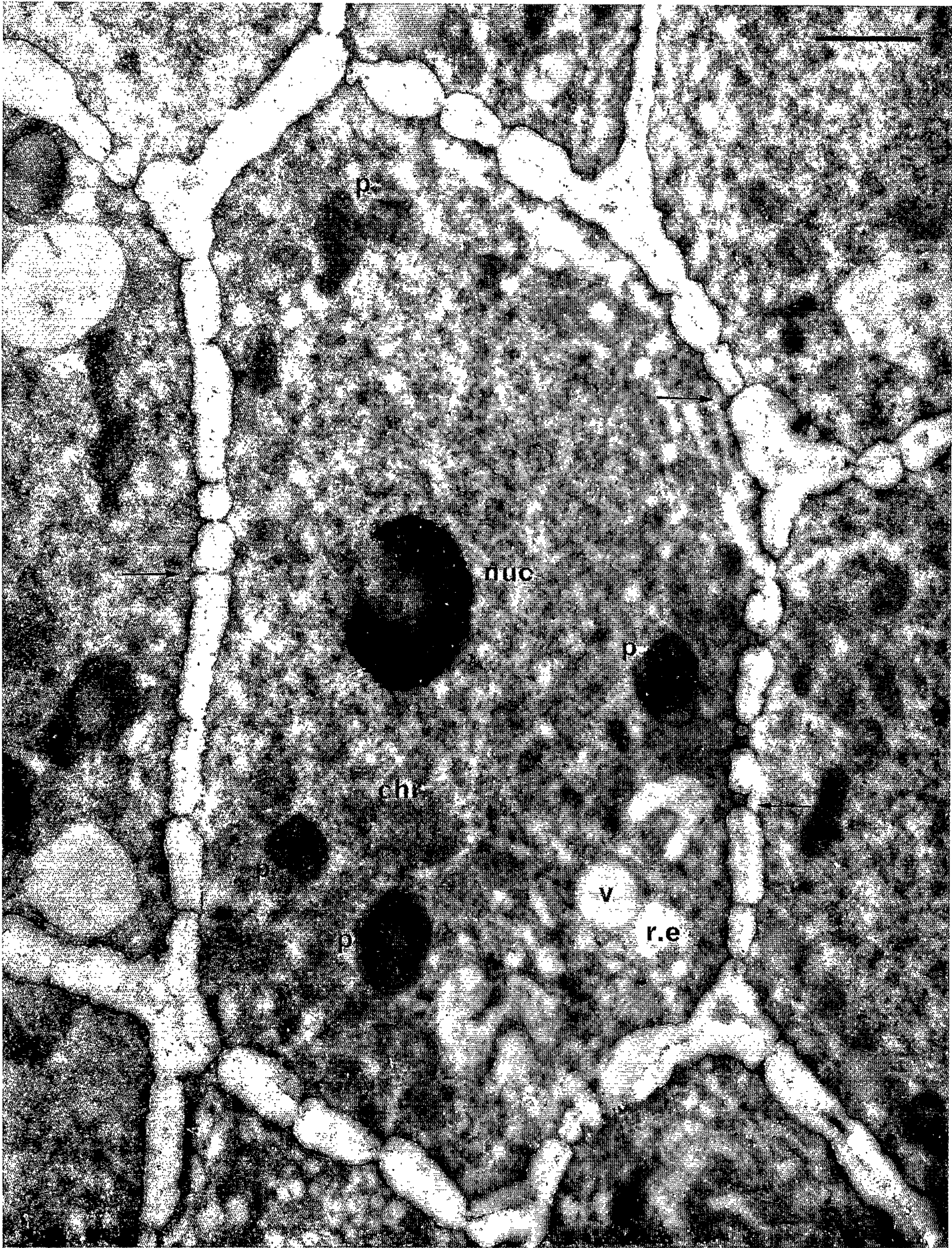
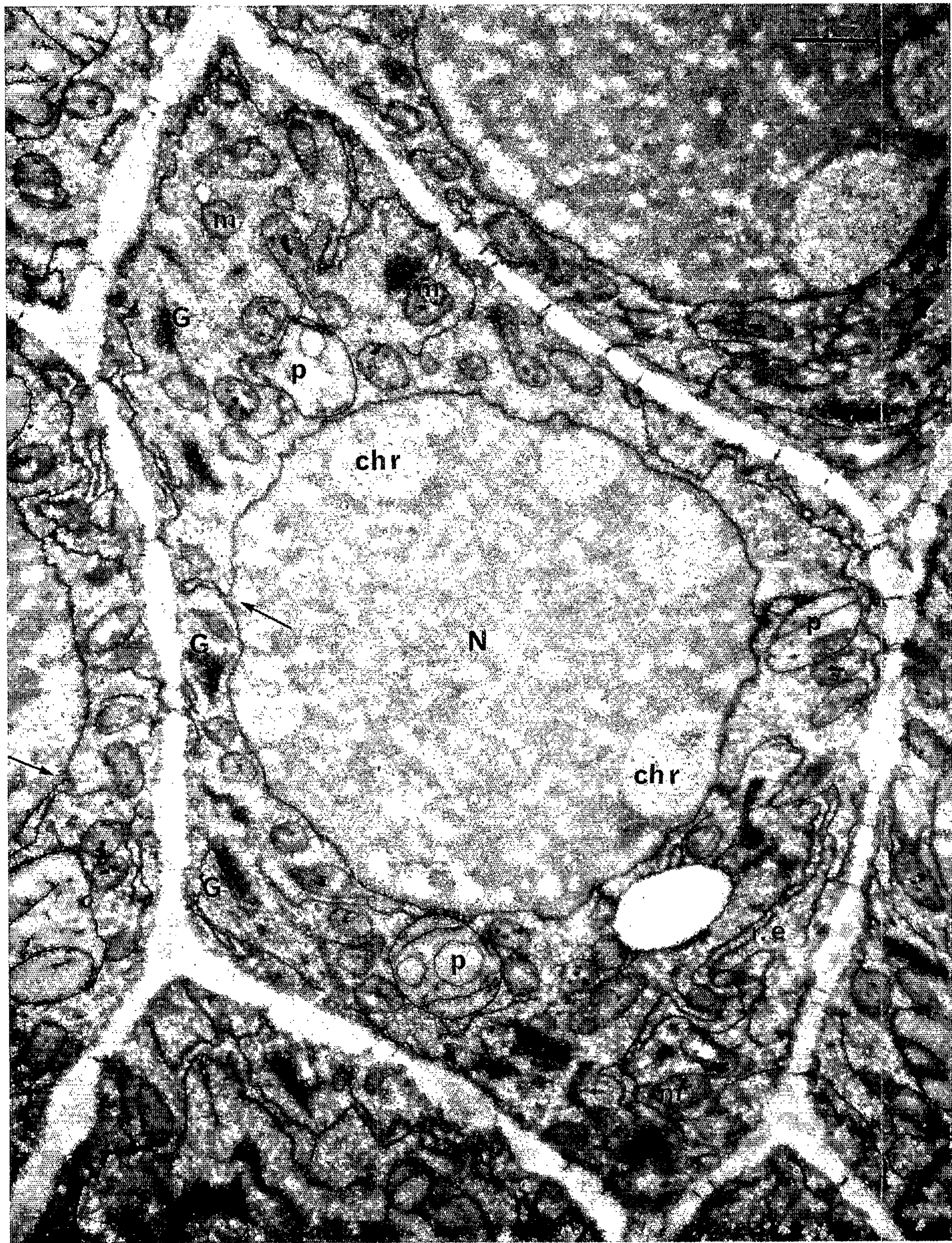

N
N
N
N
p
p
r.e

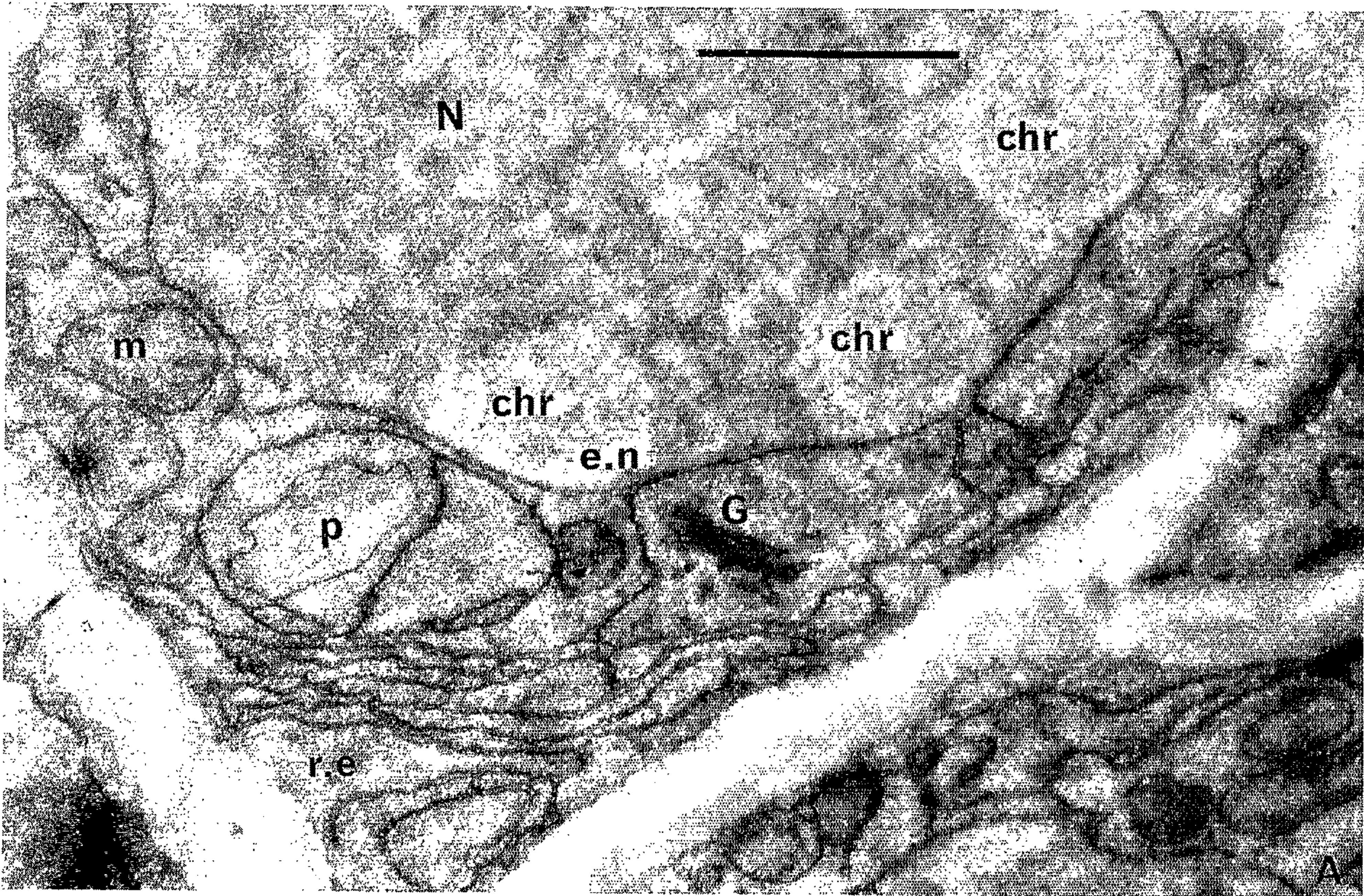
PLANCHE II.

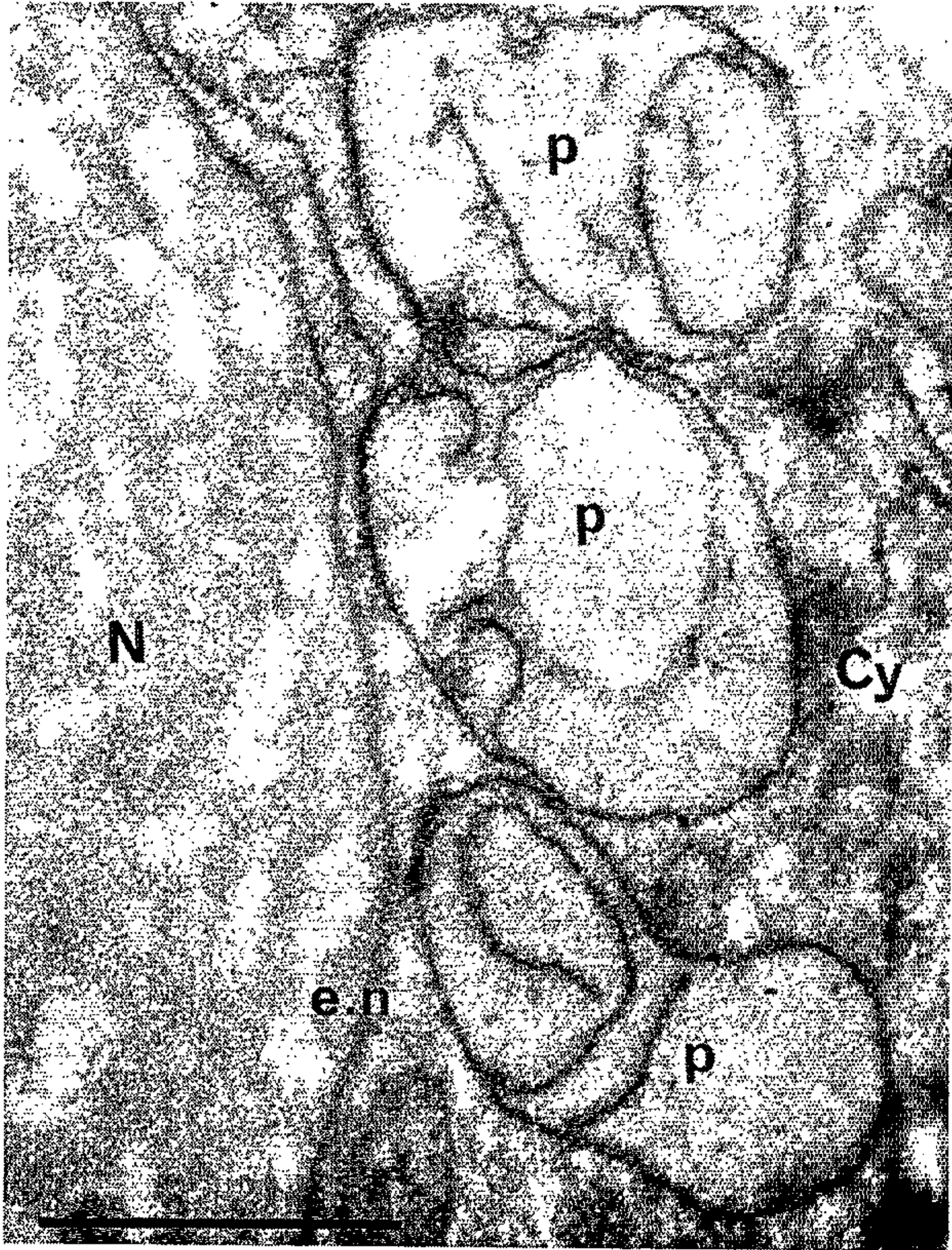



p
nuc
p
chr
p
p
v
r.e

*


m
m
G
p
chr
G
N
p
chr
G
p
r.e
m


N
chr
chr
m
chr
e.n
G
p
r.e
A


p
p
N
Cy
e.n
p

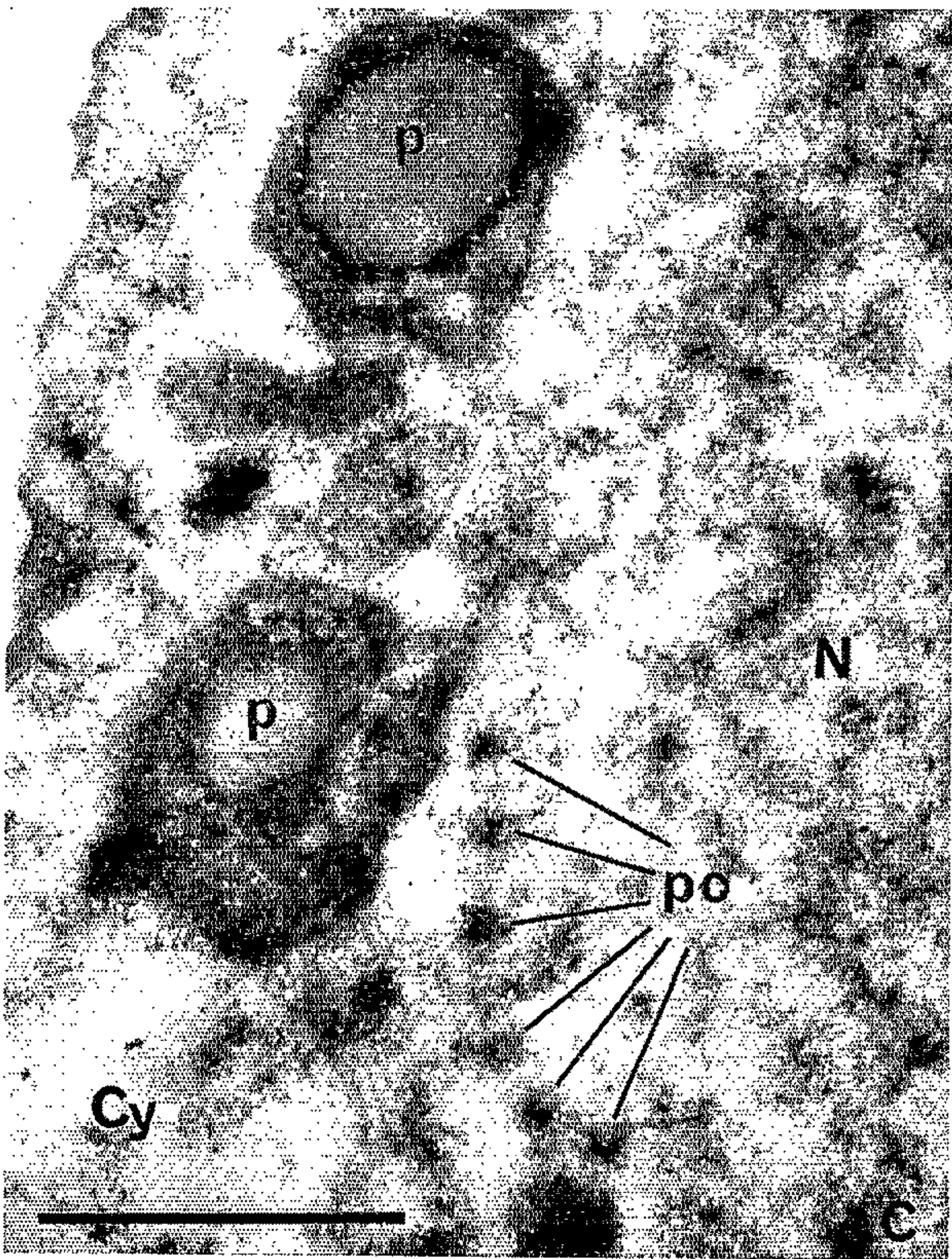
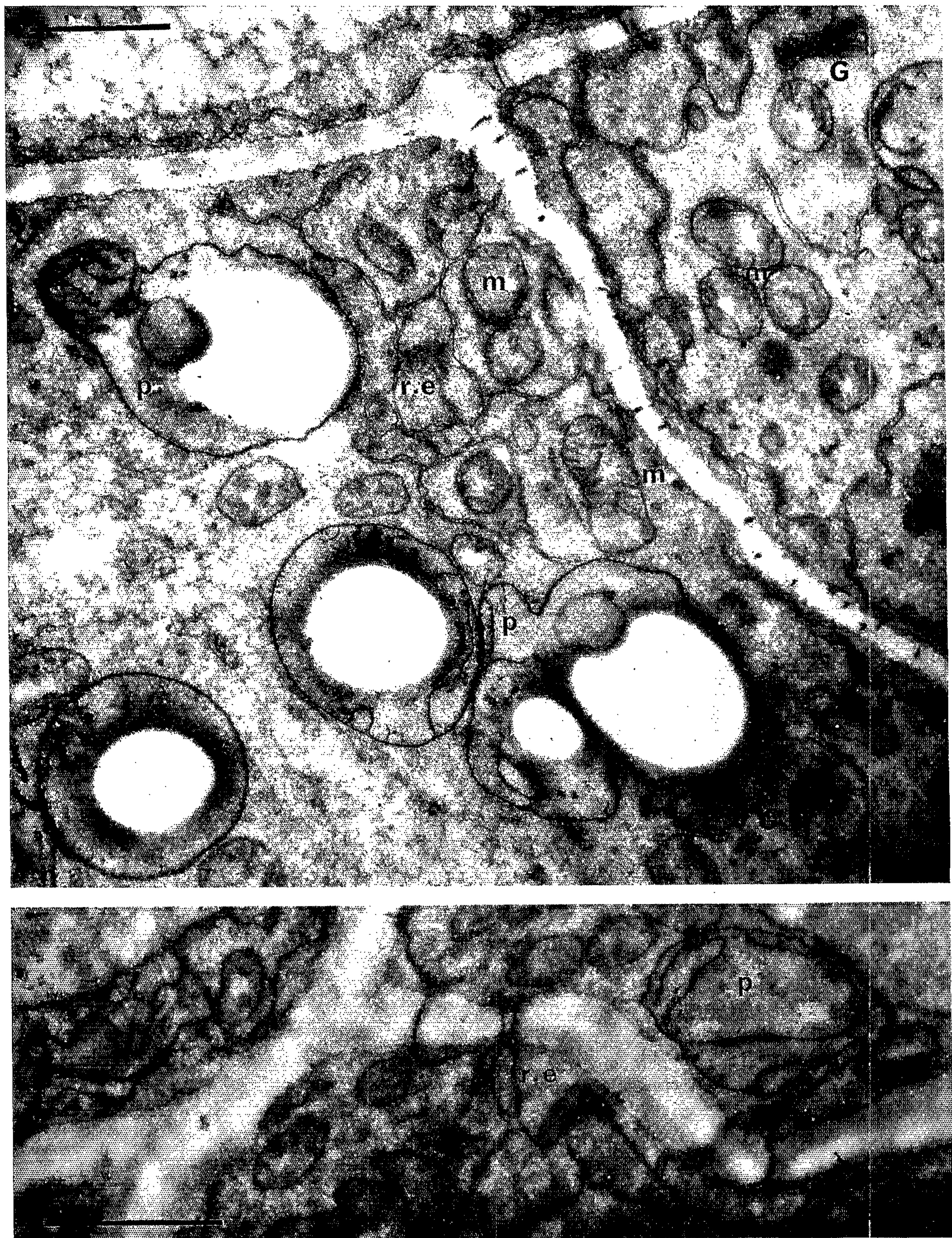

p
p
N
po
Cy
C

PLANCHE VI.



Pl. IV (G × 18 000). — Idem ($KMnO_4$); noyau avec chromocentres très apparents et réticulum plus fin; l'enveloppe nucléaire est en continuité avec le réticulum endoplasmique; plastes contenant des vésicules et quelques diverticules; les mitochondries, beaucoup plus petites que les plastes, sont dispersées partout dans le cytoplasme; elles contiennent des inclusions opaques.

Pl. V (G × 30 000). — A, portion de cellule ($KMnO_4$) montrant les relations entre l'enveloppe nucléaire et le réticulum endoplasmique; plaste, mitochondries et Golgi. B, idem; trois plastes avec septum. C, idem (OsO_4); trois plastes dont l'un contient une vésicule bien apparente; au niveau de l'enveloppe nucléaire, pores se prolongeant par des formations tubulaires vers l'intérieur du noyau.

Pl. VI. — A (G × 24 000). — Cellules endothéliales bordant le micropyle ($KMnO_4$); plastes amylifères, mitochondries à crêtes bien apparentes. B (G × 30 000). Idem; apparence de continuité du réticulum endoplasmique à travers les plasmodesmes.

rement visibles après fixation par le permanganate, et qui dessinent une sorte de réseau. En microscopie photonique, ce réseau n'est pas apparent en raison de la faible section de ses mailles (inférieure à 0,2 μ), mais il confère aux noyaux ayant subi la réaction de Feulgen une coloration rose diffuse. L'incorporation de thymidine tritiée révèle d'ailleurs que la synthèse d'acide désoxyribonucléique n'est pas limitée aux chromocentres dans ce type de noyaux (B. Vazart, travaux non publiés).

Les plastes, par leurs dimensions (2 à 2,5 μ) et leur structure, font preuve d'un faible degré de différenciation. Leur enveloppe double envoie dans le stroma des diverticules qui se rebroussent et s'enroulent partiellement à l'intérieur du plaste (*pl.* V, B). Ces diverticules peuvent cloisonner l'organite plus ou moins complètement. On observe aussi des figures de bourgeonnements et d'étranglements qui correspondent vraisemblablement à des stades de division.

Les plastes de l'assise endothéliale renferment de l'amidon en quantité variable (*pl.* VI, A). Ils contiennent en outre des enclaves relativement volumineuses, emballées dans une membrane plus fine que l'enveloppe plastidiale et qui proviennent sans doute de l'accumulation de métabolites hydrocarbonés ou protéiques. Nous avons constaté que ces enclaves sont également présentes dans les cellules du méristème radiculaire où elles coexistent avec de petits grains d'amidon.

Les mitochondries sont plus petites que les plastes et une dizaine de fois plus nombreuses. Elles portent des invaginations en doigts de gant (*pl.* VI). Cette structure est surtout visible le long du micropyle; ailleurs, elles sont plus denses et pourvues d'inclusions granuleuses de nature inconnue.

Le réticulum endoplasmique est très développé dans toute la cellule, excepté aux abords immédiats du noyau, où ne passent que les éléments qui se rattachent directement à l'enveloppe nucléaire. L'examen du matériel fixé par le tétroxyde d'osmium révèle qu'il est de type granuleux et, plus précisément, qu'il s'agit d'ergastoplasme très fourni en ribo-

somes (*pl.* II). Ce réticulum est affecté de nombreuses ramifications et anastomoses et paraît traverser les membranes cellulaires au niveau de très nombreux plasmodesmes (*pl.* VI, B). Par contre, aucun de ses éléments ne débouche vers le sac embryonnaire.

Nous n'avons pas observé d'inclusion à l'intérieur du réticulum endoplasmique, ni noté de connection entre ses éléments et le tonoplaste ou la membrane ectoplasmique qui réagissent d'ailleurs différemment envers les fixateurs.

Les corps de Golgi ou *dictyosomes* sont peu nombreux et peu importants dans les cellules de la jaquette. Ils sont formés de l'empilement d'une demi-douzaine de saccules dont l'activité semble réduite.

Le cytoplasme fondamental est très riche en ribosomes libres ou associés à l'ergastoplasme. Il est limité par une membrane intensément osmiophile qui s'engage dans les plasmodesmes (*pl.* II).

Cette description confirme donc la structure cytologique particulière de l'assise la plus interne du premier tégument de l'ovule, lorsqu'elle se trouve au contact du sac embryonnaire.

Parmi les particularités observées, certaines se rattachent sans doute à l'activité mitotique des cellules endothéliales, qui n'est que très provisoirement en sommeil au moment de la fécondation. Cet état peut s'opposer à une différenciation de type parenchymateux, avec vacuolisation intense et élaboration de matériaux membranaires, telle qu'elle intervient dans la masse des téguments. Il s'exprime par une structure semi-méristématique, avec vacuolisation restreinte, plastes peu différenciés, mitochondries nombreuses et abondance d'acide ribonucléique ribosomique. Par contre, d'autres caractères infrastructuraux semblent répondre à une fonction déterminée de l'assise endothéliale. Le plus spectaculaire est le développement considérable des connections intercellulaires et du réticulum endoplasmique qui paraît constituer un véritable réseau de distribution pour l'ensemble de la jaquette. On ignore quel type de substances il peut éventuellement véhiculer, mais une chose est certaine, c'est qu'elles ne peuvent pas être directement déversées dans la cavité embryonnaire.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(¹) *An introduction to the embryology of Angiosperms*, London, 1950, p. 64.

(*Collège Scientifique Universitaire,
33, rue Saint-Leu, Amiens, Somme
et Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,
12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude infrastructurale de la souche sauvage et d'un mutant chlorophyllien de* Gonium octonarium *Pocock*. Note (*) de Mme **Yvonne Henry-Hiss** et Mlle **Marcelle Lefort**, transmise par M. Louis Emberger.

Le mutant UV 6 obtenu par irradiation aux rayons ultraviolets diffère de la souche sauvage de *Gonium octonarium* Pocock par son degré de régression du système plastidial à la lumière et à l'obscurité. Ses caractères physiologiques et ultrastructuraux en font un organisme transitoire entre une Volvocacée autotrophe normalement verte et un organisme hétérotrophe totalement dépigmenté.

Gonium octonarium Pocock (1) est une Volvocale coloniale dont les huit cellules biflagellées, très lâchement associées, constituent une colonie légèrement cupuliforme de 20 à 25 μ (2). Exigeant de l'acétate de sodium pour sa croissance à la lumière, *Gonium octonarium* doit être considéré comme une espèce mixotrophe obligatoire (3). Nous l'avons choisie en raison même de ses exigences trophiques pour des études d'induction de chimères chlorophylliennes, à l'aide de substances radiomimétiques.

Dans une première étape de ce travail, et pour nous servir de référence, nous avons procédé à des irradiations à l'aide de rayons ultraviolets ($\lambda = 2\,380$ Å). Après une irradiation avec une dose totale de 4 800 ergs (4), nous avons pu isoler un mutant chlorophyllien UV 6, qui apparaît jaune à la lumière et dont la croissance n'est assurée à l'obscurité que sur un milieu complet avec acétate (5). Outre les particularités biochimiques de ce mutant, dont l'étude fera l'objet d'une prochaine publication, nous analyserons dans cette présente Note les infrastructures cellulaires, à la lumière et à l'obscurité, de la lignée témoin et du clone mutant.

Croissant sous 4 000 lx, en alternance journalière de 12 h d'obscurité et de lumière et sur milieu complet, la souche témoin est constituée de cœnobes à huit cellules (*fig.* 1, *Pl.* I) plus ou moins isodiamétriques, où l'on distingue, outre un noyau typique (*N*, *fig.* 1) avec un volumineux nucléole (*Nu*), un chloroplaste (*Chl*) profondément lobé dont les multiples indentations sont restituées sur les micrographies par de nombreux profils isolés. Dans ce chloroplaste, le volume de la matrice granuleuse est important par rapport au réseau lamellé.

Les disques de granums sont moins nombreux et moins distincts que dans certaines autres espèces, comme *Gonium sociale* var. *sacculum* Stein (6) ou *Gonium sacculiferum* Scherffel (7) et rappellent l'organisation plastidiale décrite par Lang chez *Astrephomene gubernaculifera* Pocock (8). Les pyrénoïdes (*Py*, *fig.* 2, *Pl.* II) ont l'organisation typique que nous avons vue pour *Pandorina morum* Bory (7). Caractérisés par une matrice granuleuse dense, d'origine protéique, on distingue les nombreux profils

de granums qui le traversent. Composés de deux disques au plus, ces granums sont isolés les uns des autres et du reste du chloroplaste, par une large couronne d'amidon (*Am*, *fig.* 2). Le chondriome, présent sous la membrane plasmique, est constitué d'organites (*Mi*, *fig.* 2), rarement supérieurs à 1 μ et pourvus de nombreux *cristæ* dont l'orientation est variable.

A l'obscurité, le chloroplaste des cellules de la souche sauvage possède une organisation lamellaire moins rigide. Le nombre des disques granaires (*d*, *fig.* 3, *Pl.* II) est plus faible et les pyrénoïdes (*Py*, *fig.* 3) apparaissent plus petits et moins denses. La couronne amylacée fait défaut, tandis que de petits grains d'amidon sont dispersés entre les lamelles du chloroplaste (*Am*, *fig.* 3). L'infrastructure du chloroplaste avec des couches lamellées de deux à cinq disques est comparable à celle des plastes juvéniles des méristèmes foliaires de plantes supérieures.

A la lumière, le mutant UV 6, cultivé sur milieu complet (*fig.* 4, *Pl.* III) présente une structure plastidiale qui ne diffère pas fondamentalement de celle du témoin à l'obscurité. Moins urcéolé que celui du témoin, le chloroplaste est constitué d'une série de doubles disques plus ou moins parallèles entre eux s'étendant sur toute la longueur de l'organite et dont l'accolement des deux bords internes fournit l'image d'une triple structure (*d*, *fig.* 4). Nous n'observons pas de granums proprement dit. Les pyrénoïdes (*Py*, *fig.* 4) restent bien différenciés, avec des grains d'amidon périphériques (*Am*, *fig.* 4) et de nombreuses liaisons, par l'intermédiaire des doubles membranes, avec le reste du réseau lamellaire plastidial. On observera, sur les micrographies, des profils pourvus d'une double membrane limitant une matrice finement granuleuse et que nous inter-

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fixation tétroxyde d'osmium. Inclusion épon.

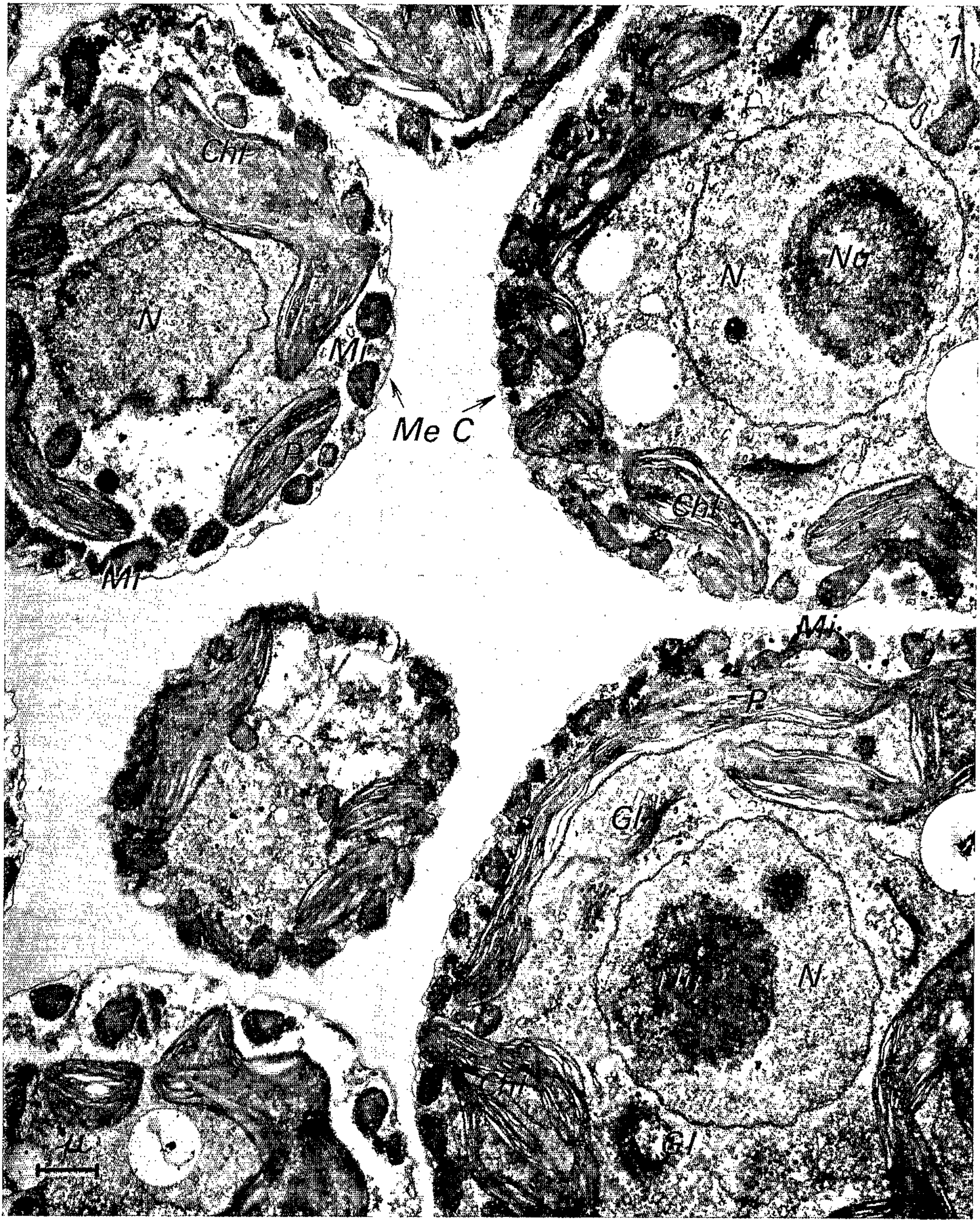
Planche I.

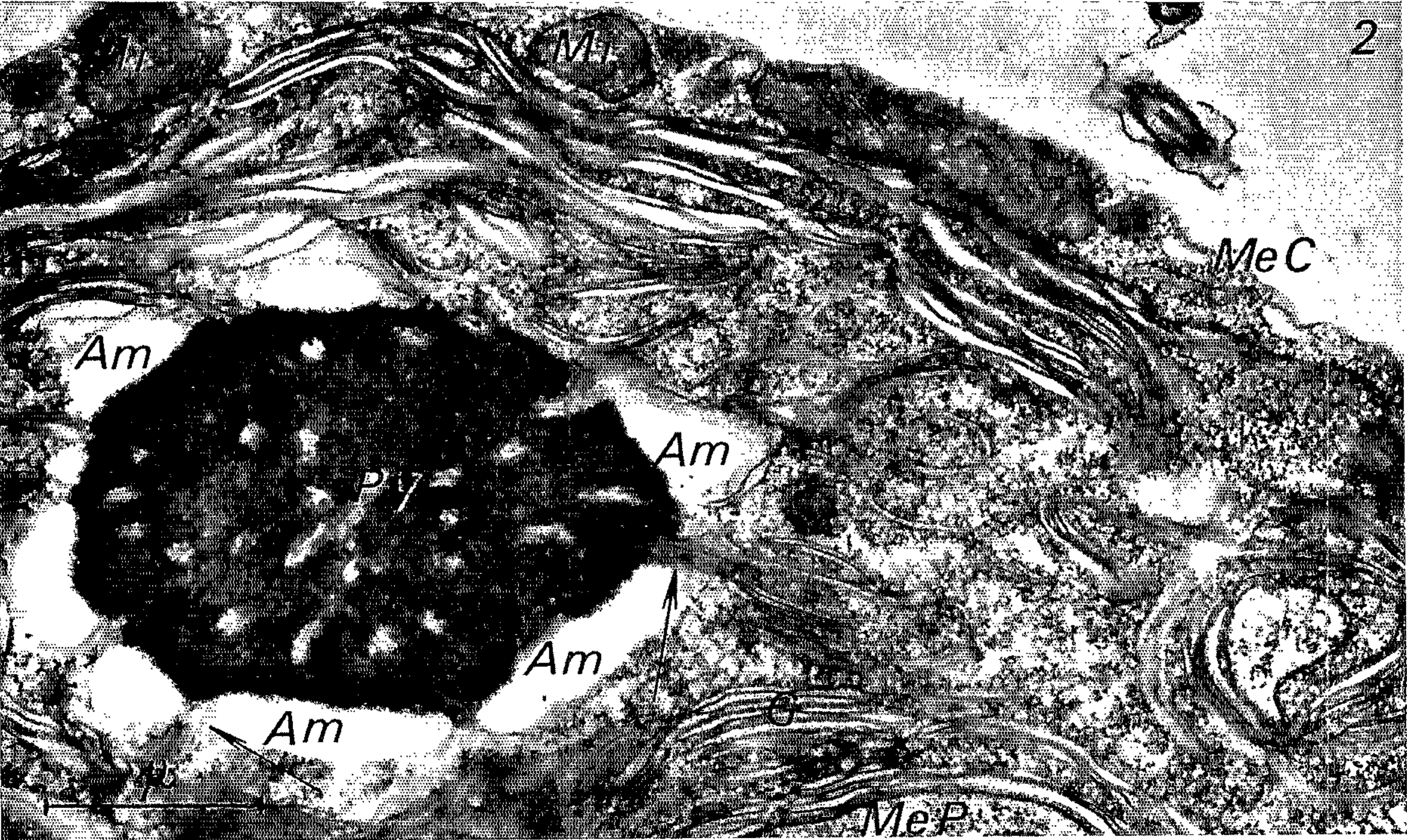
Fig. 1 (G × 10 500). — Témoin lumière. Cœnobe de huit cellules. Chacune d'elles est entourée d'une fine paroi cellulaire (*Me C*). Concentriquement au chapelet périphérique des petites mitochondries (*Mi*), on observe les chloroplastes (*Chl*). Le noyau (*N*) est pourvu d'un volumineux nucléole (*Nu*) dense et granuleux; en *Gl*, appareils de Golgi.

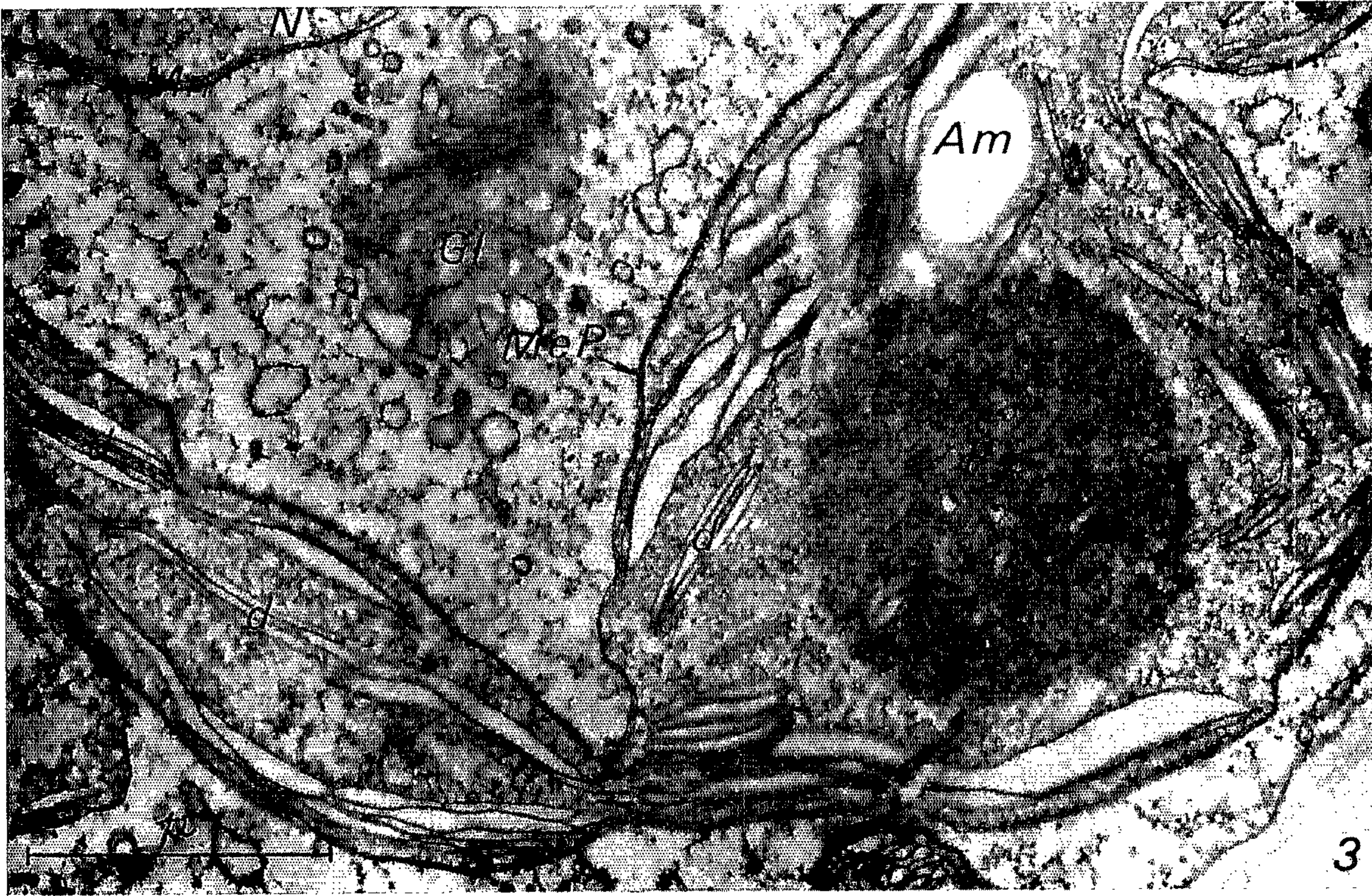
Planche II.

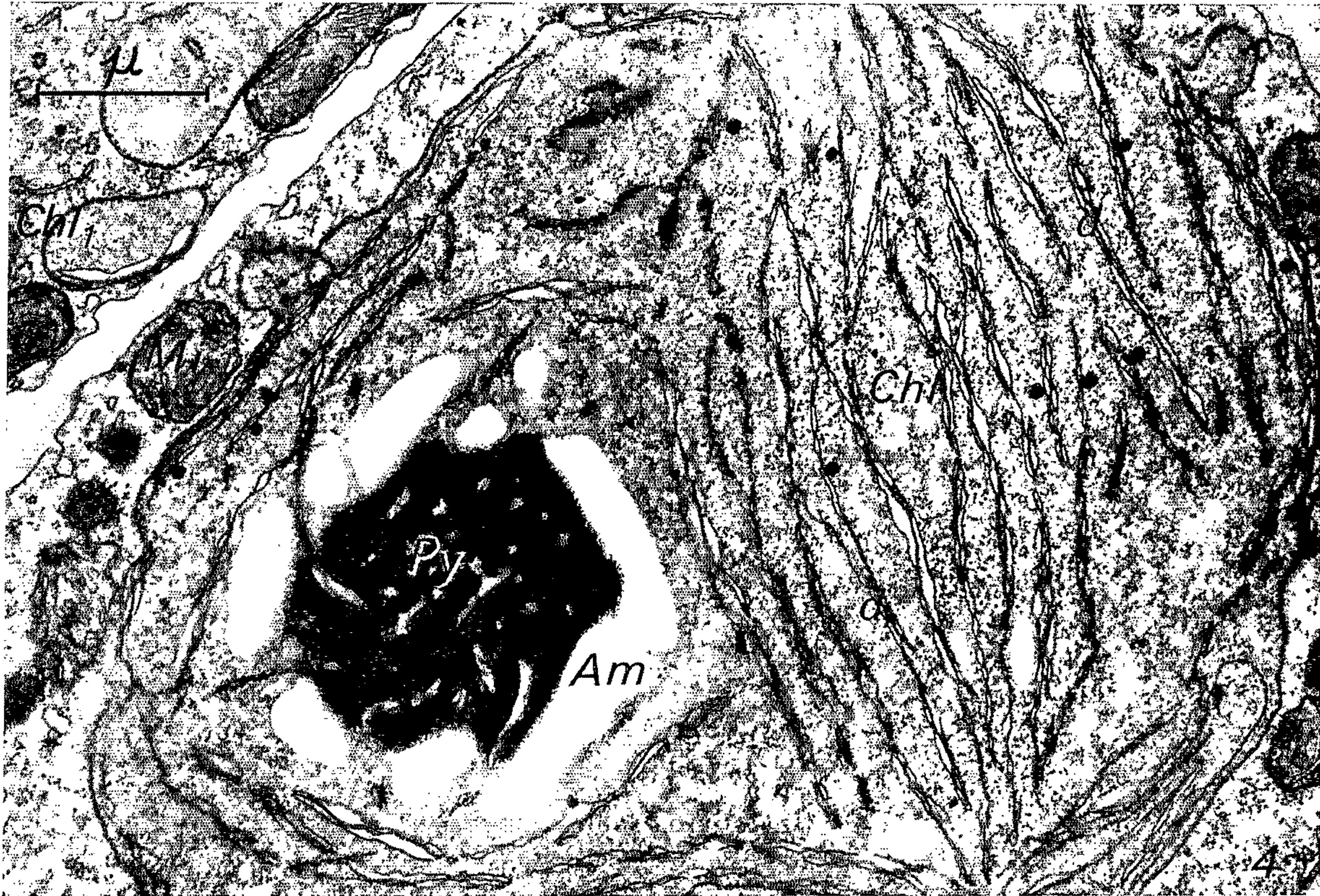
Fig. 2 (G × 24 000). — Témoin lumière. Organisation plastidiale au niveau d'un pyrénoïde (*Py*) entouré d'une couronne de grains d'amidon (*Am*). On distingue les disques de granums (*G*) pénétrant dans la zone dense du pyrénoïde. Les mitochondries (*Mi*) sont logées entre le plaste et la membrane cellulaire (*Me C*).

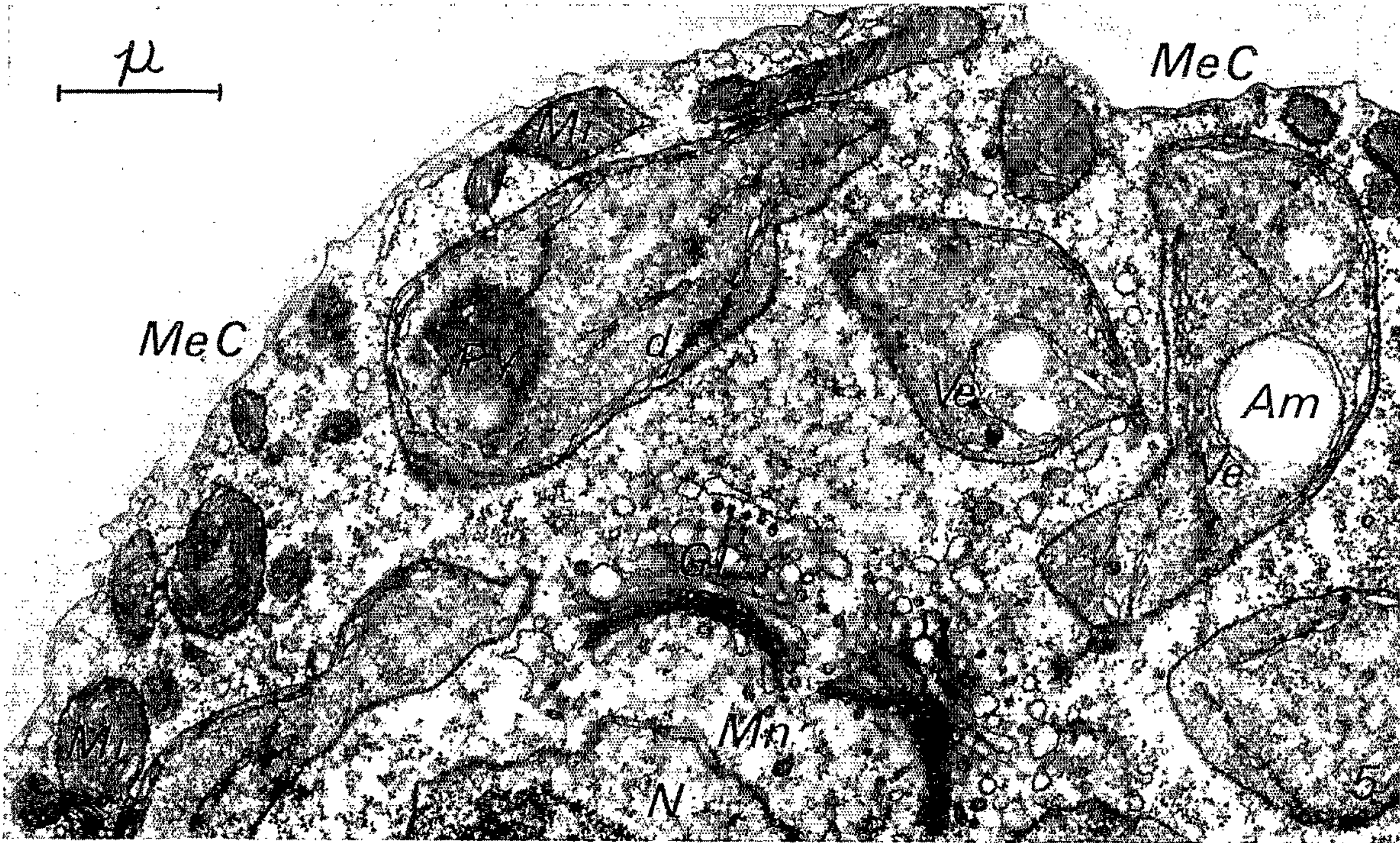
Fig. 3 (G × 35 000). — Témoin obscurité. Structure du plaste dans la région du pyrénoïde (*Py*). Le système lamellaire est réduit à quelques disques granaires (*d*); une double membrane (*Mn*) interrompue par des pores limite le noyau (*N*). La double membrane plastidiale (*Me P*) est nettement visible au centre de la micrographie. *Gl*, appareil de Golgi.

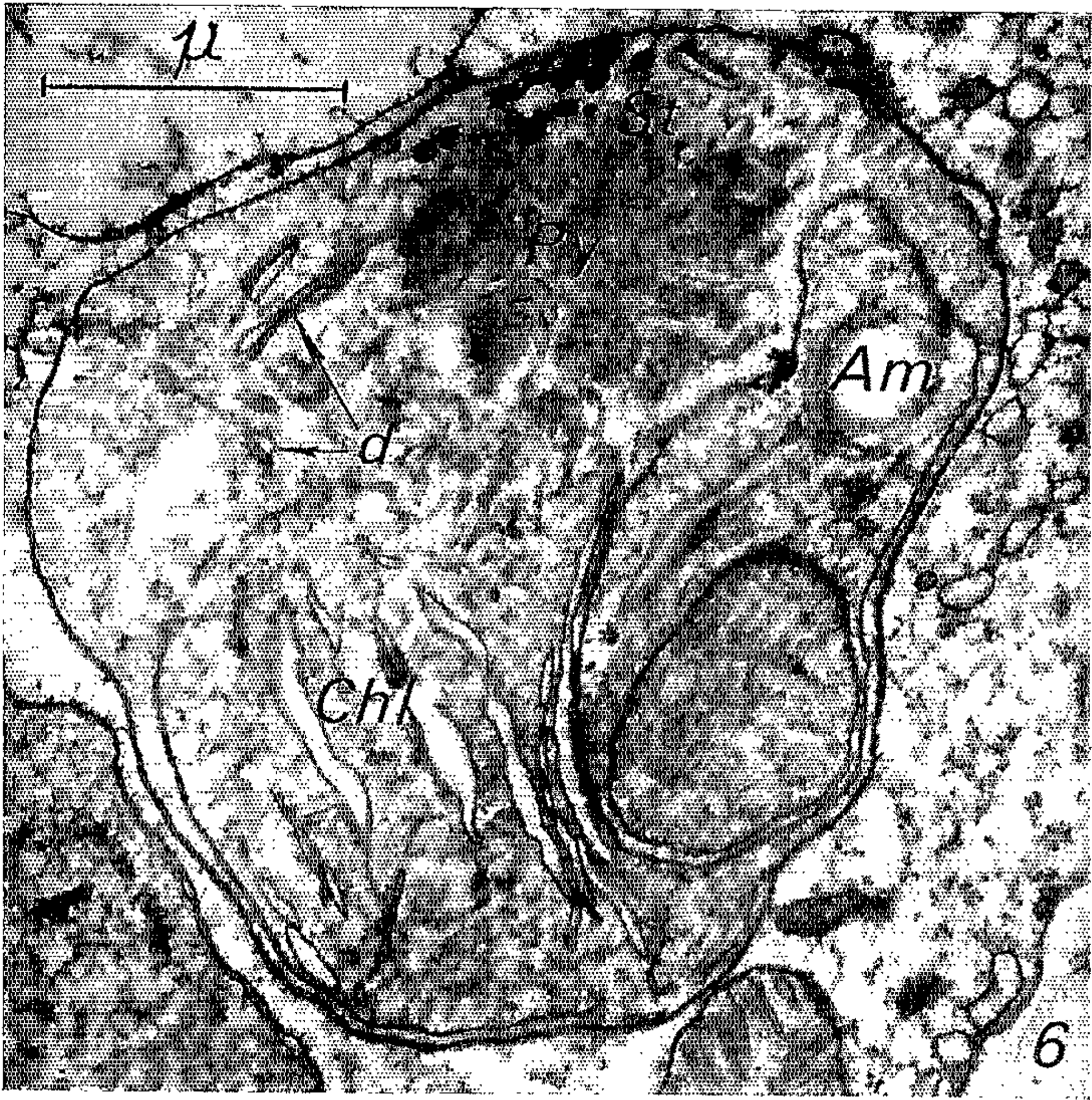

Chl
N
Mi
Me C
P
Mi
N
Nu
Chl
Mi
P
Gl
N
Chl
Gl
µ

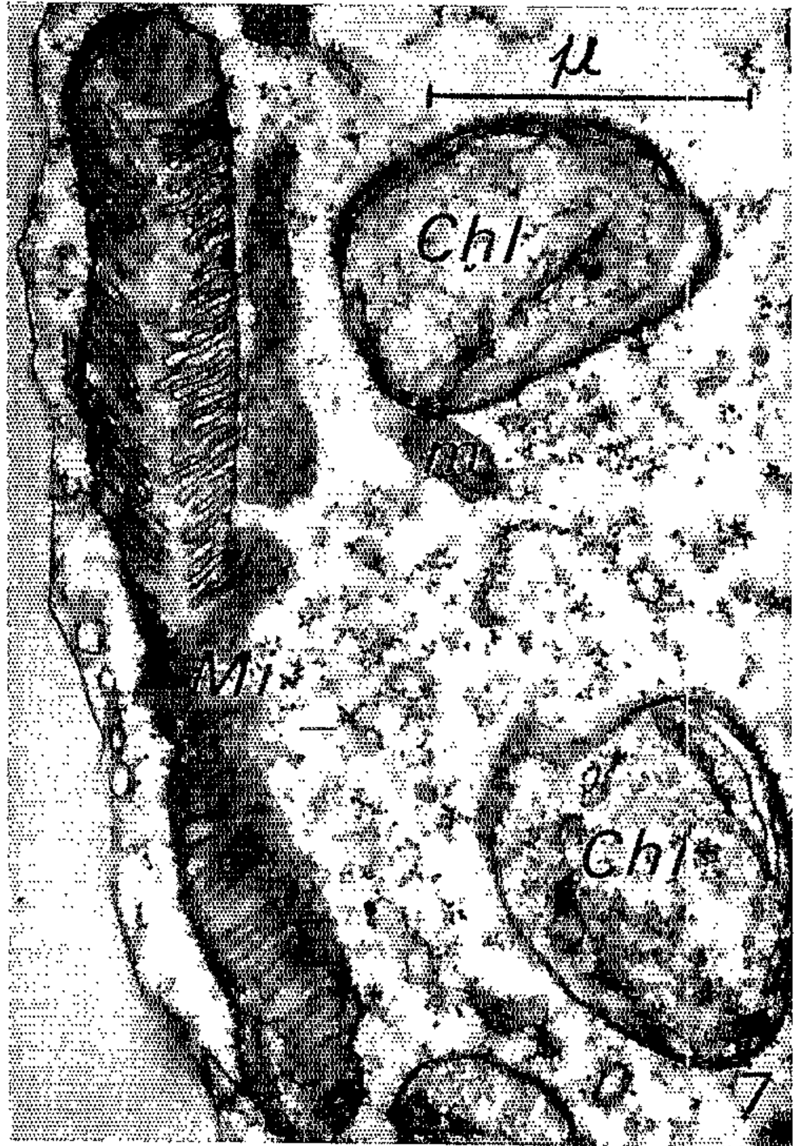

2
Mi
MeC
Am
Am
Py
Am
Am
G
MeP


N
Am
Gl
MeP
3


μ
Chl1
Mi
Chl
Py
Am
d
4


μ
MeC
Mi
MeC
Py
d
Ve
Am
Ve
Gl
Mi
Mn
N
5


μ
Am
d
Chl
6


μ
Chl
Mi
Chl
7

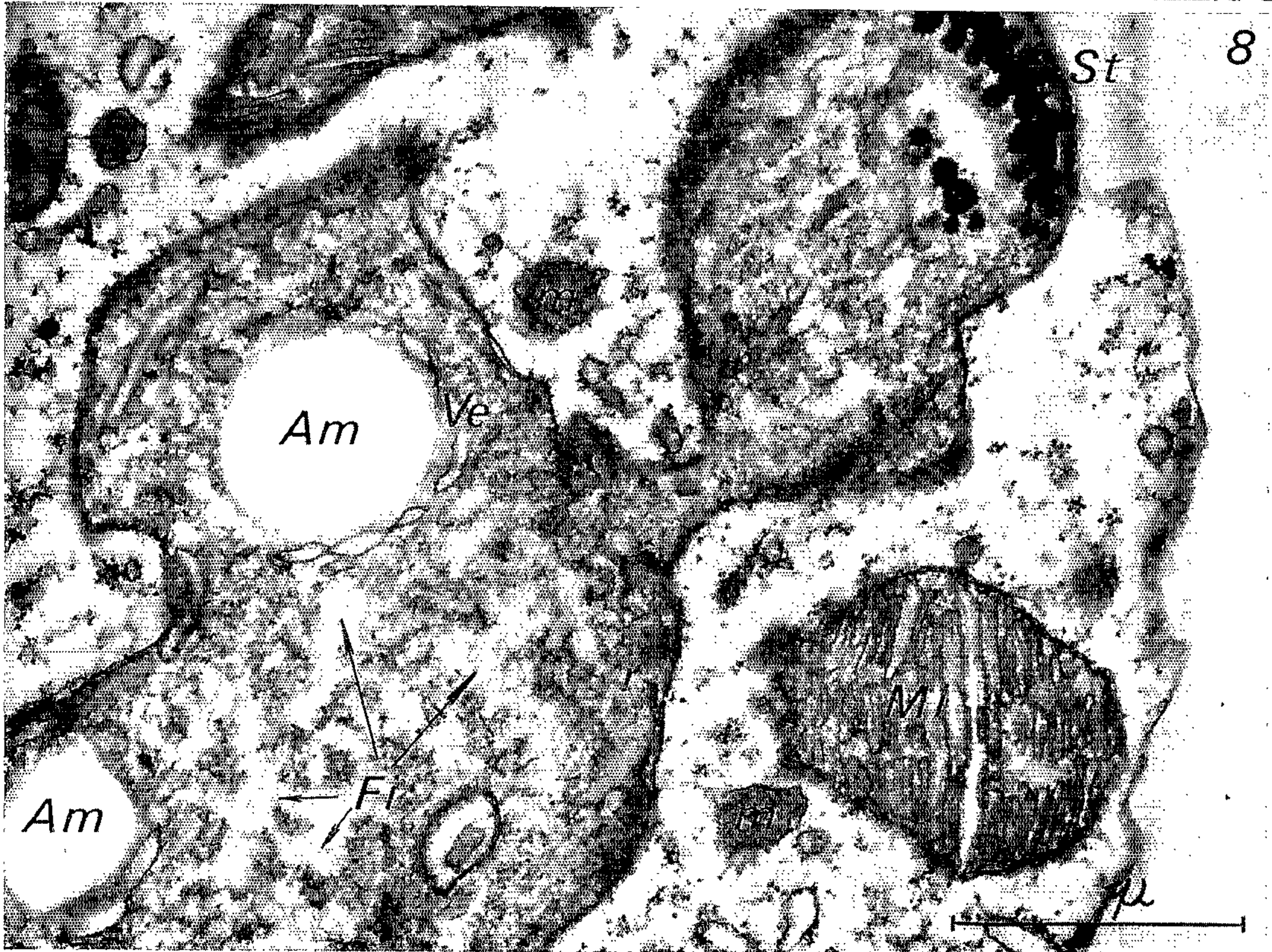

St
8
Am
Ve
Fi
Am
M
μ

Planche III.

Fig. 4 (G × 20 000). — Mutant UV 6 lumière. Le chloroplaste (*Chl*) est constitué d'une série de doubles disques parallèles (*d*). De nombreux grains d'amidon (*Am*) entourent le pyrénoïde (*Py*). Dans les régions périphériques, on observe des profils (*Chl* 1) qui correspondent à des coupes dans le chloroplaste. *Mi*, mitochondries.

Fig. 5 (G × 18 000). — Mutant obscurité. L'organisation lamellaire du plaste est réduite à quelques doubles membranes (*d*) ou à des vésicules (*Ve*) en chapelet, le plaste renferme des vestiges de pyrénoïde (*Py*) et des grains d'amidon (*Am*). Les mitochondries (*Mi*) logées sous la membrane plasmique sont pourvues de crêtes serrées. — *N*, noyau; *Me C*, membrane cellulaire.

Planche IV.

Fig. 6 (G × 28 900). — Mutant UV 6 obscurité. Organisation plastidiale au niveau d'un lobe du plaste. Dans la partie supérieure, on observe des granules osmiophiles correspondant au stigma (*St*). *Am*, amidon; *Chl*, chloroplaste; *d*, disque granaire; *Py*, pyrénoïde.

Fig. 7 (G × 28 900). — Mutant obscurité. Détail d'une région sous-membranaire montrant une mitochondrie très développée (*Mi*) et des lobes de plaste (*Chl*) réduit à une matrice granuleuse entourée d'une double membrane, en (*m*) *microbodies*.

Fig. 8 (G × 32 000). — Mutant obscurité. Détail d'une structure plastidiale montrant une matrice plastidiale à l'intérieur de laquelle on distingue un feutrage de filaments (*Fi*). *Am*, amidon; *m*, microbodies; *Mi*, mitochondries; *r*, ribosomes; *St*, stigma; *Ve*, vésicule.

prétons comme des coupes dans des régions périphériques du chloroplaste totalement dépourvues de lamellation (*Chl. I*, *fig.* 4). Les mitochondries de 2 à 3 μ sont toujours logées entre le chloroplaste et la membrane cellulaire, le plus souvent allongées, elles possèdent des crêtes serrées, perpendiculaires à l'axe de l'organite (*Mi*, *fig.* 4).

A l'obscurité, les cellules mutantes ont une infrastructure profondément différente (*fig.* 5, *Pl.* III). Nous retrouvons l'aspect lobé du chloroplaste mais l'organisation lamellaire fait presque défaut. Nous observons seulement quelques membranes doubles (*d*, *fig.* 5, *Pl.* III et *fig.* 6, *Pl.* IV) ou des vésicules en chapelet (*Ve*, *fig.* 4, *Pl.* III et *fig.* 8, *Pl.* IV) disposées concentriquement à la membrane plastidiale ou autour des grains d'amidon (*Am*, *fig.* 5). Il arrive qu'on distingue, sur une des coupes, dans l'un ou dans plusieurs des lobes du plaste, une zone dense granuleuse parfois traversée par un disque lamellé et qui représente un vestige du pyrénoïde (*Py*, *fig.* 5 et 6). En (*St*, *fig.* 8) on observe des granules densément osmiophiles dont la taille et la localisation les font assimiler à un stigma intraplastidial, altéré. La matrice du plaste est constituée de très nombreux grains (*R*, *fig.* 8) comparables aux ribosomes du cytoplasme; en outre, dans certaines régions nous observons un feutrage de fins filaments de 25 Å (*Fi*, *fig.* 8) identiques aux filaments d'acide désoxyribonucléique trouvés dans d'autres chloroplastes [9].

Corrélativement à la dégradation de l'organisation du système lamellaire du plaste, nous assistons à un développement des éléments mitochondriaux qui s'allongent et peuvent atteindre 3 à 4 μ de large. Les crêtes qui émergent

perpendiculairement à la membrane de l'organite, sont tassées les unes contre les autres, ménageant un lumen restreint au centre de la mitochondrie (*Mi*, *fig.* 7 et 8). Elles peuvent même couper transversalement l'organite (*Mi*, *fig.* 5).

On sait que chez la souche témoin de *Gonium octonarium*, la croissance cellulaire et la synthèse de la chlorophylle à la lumière ne sont normales qu'en présence d'acétate de sodium. L'organisation lamellaire plastidiale simplifiée du *Gonium octonarium* à la lumière et sa régression à l'obscurité traduisent son comportement photosynthétique particulier. Cette espèce diffère donc profondément des Volvocales photoautotrophes, telles que *Chlamydomonas reinhardi* [(10), (11)] qui forment les pigments chlorophylliens à la lumière comme à l'obscurité.

Avec le mutant UV 6 que nous avons obtenu, une nouvelle étape paraît être franchie dans le blocage des fonctions. Même en présence d'acétate de sodium, la croissance de ce mutant est fortement ralentie, et son système plastidial régresse jusqu'à ressembler à un leucoplaste comme chez *Polytoma uvella* Ehrenberg (12), espèce connue pour être totalement incapable de synthétiser la chlorophylle. Cependant, par son comportement physiologique, ce mutant de *Gonium octonarium* tend à se rapprocher des espèces photomixotrophes, telles que *Chlamydobotrys* [(13), (14)] et *Chlamydomonas mundana* (15) dont nous ne connaissons malheureusement pas l'infrastructure plastidiale.

En résumé, les caractères ultrastructuraux et physiologiques du mutant UV 6 en font un organisme transitoire entre une Volvocale autotrophe normalement verte et un organisme hétérotrophe totalement dépigmenté.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) Souche fournie par le Professeur Pringsheim, Göttingen, Allemagne.

(2) M. A. Pocock, *Madroño*, 13, n° 2, 1955, p. 49-64.

(3) E. G. Pringsheim et O. Pringsheim, *Biol. Zentralblatt*, 78, n° 6, 1959, p. 937-971.

(4) Dosimètre Latarjet, 30 ergs/mm²/s, à 43 cm de distance.

(5) Milieu de Pringsheim (3), p. 941-942.

(6) Non publié.

(7) M. Lefort, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4717.

(8) N. J. Lang, *Amer. J. Bot.*, 50, n° 3, 1963, p. 280-300.

(9) H. Ris et W. Plaut, *J. Cell. Biol.*, 13, 1962, p. 383-391.

(10) R. Sager et G. E. Palade, *Exp. Cell. Research*, 7, 1954, p. 584-588.

(11) R. Sager et G. E. Palade, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3, n° 2, 1957, p. 463-505.

(12) N. J. Lang, *J. Protozool.*, 10, n° 3, 1963, p. 333-339.

(13) E. G. Pringsheim et W. Wiessner, *Arch. für Mikrobiol.*, 40, 1961, p. 231-246.

(14) W. Wiessner et A. Kuhl, *Deutsch. Bot. Ges.*, n° 1, 1961, p. 102-108.

(15) R. W. Eppley, R. Gee et P. Saltman, *Physiol. Plantarum*, 16, n° 4, 1963, p. 777-792.

(*Institut de Botanique,*
Jardin des Plantes, rue A.-Broussonet, Montpellier, Hérault
et *Orsay*, Bat. 361, *Seine-et-Oise.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les stolons de la Fougère arborescente* Cyathea manniana *Hooker*. Note (*) de M. **Francis Hallé**, transmise par M. Louis Emberger.

L'appareil souterrain de *Cyathea manniana* Hook. est essentiellement constitué par des branches feuillées à géotropisme positif, qui assurent l'équilibre vertical du tronc. Ces branches fonctionnent aussi comme des stolons : après inversion de leur géotropisme et dédifférenciation de leur extrémité distale, elles assurent une multiplication végétative fort efficace.

Cyathea manniana Hooker, dont le tronc atteint 12 m de hauteur, est la plus grande fougère arborescente de l'Ouest Africain. Elle pousse dans les régions montagneuses et peut former des peuplements purs assez étendus, plus particulièrement au fond des ravins. Les observations rapportées ici ont été effectuées au mont Tonkouy (Côte-d'Ivoire), entre 900 et 1100 m d'altitude.

Bien que la physionomie de cette fougère soit celle d'un arbre monocaule typique, son tronc porte des ramifications feuillées qui, pour être discrètes, n'en jouent pas moins un rôle considérable dans l'architecture et dans la biologie de la plante.

En disséquant le bourgeon terminal d'un très jeune tronc de *Cyathea manniana*, lorsqu'il dépasse à peine le niveau du sol, on trouve, au dos de la partie décurrente du pétiole de la plupart des ébauches de frondes, un ou plusieurs bourgeons hémisphériques protégés par d'abondantes écailles; une même base pétiolaire peut, à ce niveau, présenter jusqu'à quatre bourgeons. L'existence de tels bourgeons hypophylles chez cette espèce a déjà été signalée par H. Espagnac [1]. Ces organes ont une initiation précoce sur les frondes qui les portent, puisqu'ils sont déjà visibles à courte distance du méristème apical du tronc.

Au cours de son existence, le bourgeon terminal d'un tronc perd progressivement la faculté de produire des frondes porteuses de bourgeons hypophylles : alors qu'au niveau du sol presque toutes les frondes sont porteuses, le bourgeonnement hypophylle devient moins intense vers 1 à 2 m de hauteur. A ce niveau, on trouve, par exemple, 4 % de frondes porteuses, ce qui correspond à un écartement moyen d'environ 25 cm entre deux bourgeons successifs. Enfin, chez des troncs de 6 à 12 m de hauteur, l'apparition d'une fronde à bourgeon hypophylle est un phénomène rare : une fronde, sur 300, est porteuse, en moyenne, d'où un écartement moyen d'environ 3 m entre deux bourgeons successifs.

Le développement ultérieur d'un bourgeon hypophylle donne naissance à un axe qui est morphologiquement différent du tronc qui le porte. Cette différenciation se marque principalement par :

— l'existence d'un géotropisme positif chez les axes latéraux;

— le blocage du développement des frondes, qui restent à l'état de courtes ébauches de 10-20 mm de hauteur.

Toutefois, il existe une variation, du haut en bas du tronc, dans le mode de développement des axes latéraux nés des bourgeons hypophylles :

— Ceux qui sont issus de la partie haute du tronc, à courte distance de la couronne de frondes, ont un développement très limité et un géotropisme positif strict : ce sont des ramifications grêles (10 à 20 mm de diamètre) qui s'allongent d'une dizaine de centimètres en direction du sol, en restant étroitement plaquées contre le tronc.

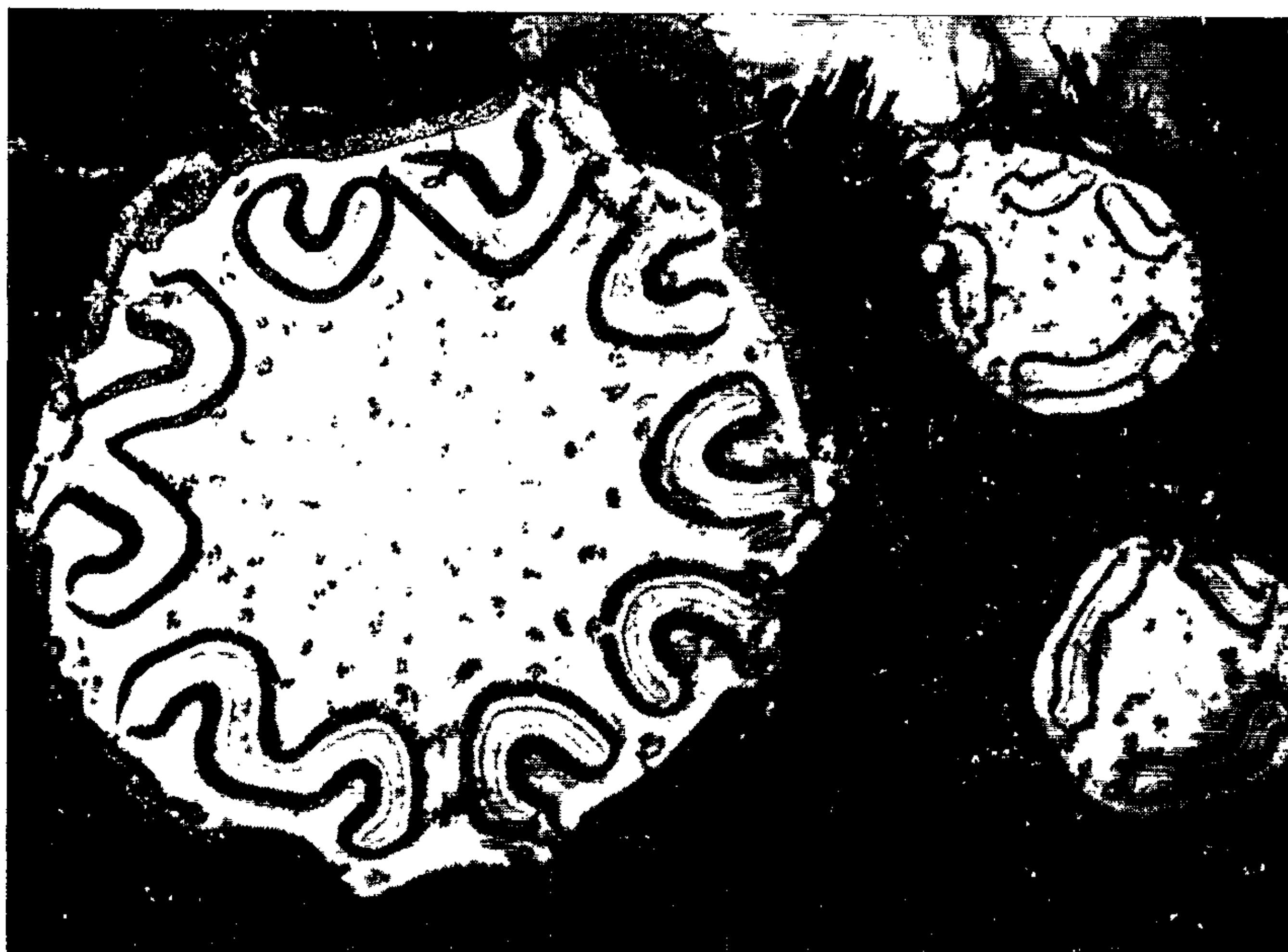


Fig. 1. — Coupes transversales dans un tronc (*à gauche*) et de deux stolons (*à droite*). Diamètre du tronc : 9 cm; un lacis de racines emprisonne les trois organes.

— Dans la partie moyenne du tronc, les axes latéraux prennent un plus grand développement : en conservant le même diamètre que précédemment, ils peuvent s'accroître, toujours en direction du sol, de 50 à 80 cm. Toutefois, ils ne sont plus plaqués contre le tronc, mais font avec ce dernier un angle d'autant plus ouvert qu'on se rapproche davantage de la base de l'arbre.

Les ébauches de frondes portées par ces axes latéraux sont disposées sur trois parastiques, suivant une phyllotaxie spiralée d'indice 3/8. Ces ébauches de frondes ouvrent des brèches dans la vascularisation : de ce fait, l'anatomie est ici dictyostélique (*fig.* 1), alors qu'elle était siphonostélique avant l'apparition de la première feuille.

— C'est à la base du tronc que les axes latéraux prennent leur développement maximal. Mais, à ce niveau, il devient nécessaire, pour les suivre, de disséquer le manchon de racines adventives émises par le tronc et dans lequel ils sont enfouis. On voit alors qu'ils ont un angle d'émergence qui

rappelle celui des racines-échasses de *Pandanus* ou d'*Iriartea*. Ils assurent la stabilisation du tronc dans sa position verticale, les racines étant trop souples et trop courtes pour donner à l'arbre, à elles seules, une assise suffisante.

Arrivés au niveau du sol, les axes latéraux s'enfoncent d'une dizaine de centimètres, puis, perdant leur géotropisme positif, ils rampent horizon-

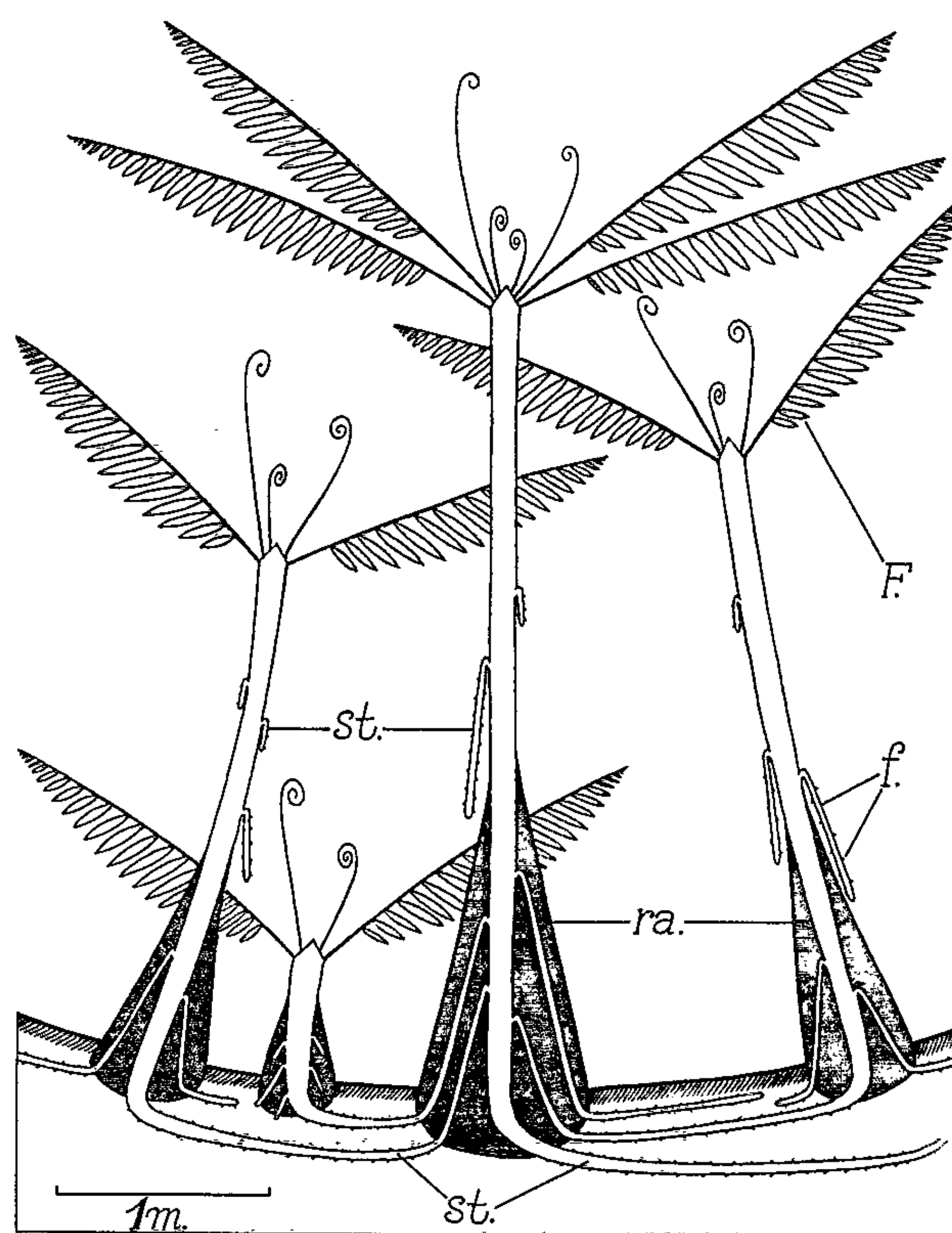


Fig. 2. — Schéma représentant les relations réciproques des tiges de *Cyathea* dans un peuplement clonal (mont Tonkouy, Côte-d'Ivoire).
st, stolon (leur nombre a été considérablement réduit, pour simplifier le schéma); ra, manchon de racines adventives; F, fronde normalement développée; f, frondes réduites portées par les stolons.

talement en s'écartant du pied de l'arbre qui leur a donné naissance, constituant ainsi de véritables stolons.

Après un cheminement souterrain d'environ 2 m, au cours duquel il peut d'ailleurs se ramifier par bourgeonnement hypophylle, le stolon subit plusieurs modifications importantes : son diamètre augmente progressivement de 20 à 50 mm; ses frondes prennent un développement de plus en plus complet; de nombreux stolons-fils apparaissent à partir de la base des pétioles foliaires; enfin l'extrémité du stolon se redresse et perce la surface du sol : un nouveau *Cyathea* sort de terre; il se trouve d'emblée stabilisé par les stolons-fils issus de la zone de courbure (*fig.* 2).

Par la suite, le nouveau tronc acquiert rapidement un diamètre définitif de 8 à 10 cm, et le nombre des parastiques foliaires augmente : un même tronc peut présenter trois parastiques au niveau du sol, 5 à 2 m de hauteur, et 7 ou 8 à 10 m de hauteur.

La dédifférenciation de l'extrémité apicale du stolon est, chez *Cyathea manniana*, un phénomène normal qui se produit spontanément, lorsque le méristème édificateur du stolon se trouve à une distance suffisante de l'axe feuillé principal.

Il n'est pas sans intérêt de comparer cette observation avec le résultat expérimental obtenu par H. Espagnac [2] chez une autre fougère à stolons, *Nephrolepis exaltata* : il obtient la dédifférenciation apicale, et le retour à la morphologie du pivot, en sectionnant et en bouturant l'extrémité du stolon.

Chez *Cyathea manniana*, nous commençons actuellement l'analyse expérimentale des corrélations morphogénétiques qui semblent exister entre l'axe feuillé principal et ses stolons. Nous tentons, en particulier, de déterminer quelle est la partie de l'axe principal qui oriente la différenciation des axes latéraux en stolons.

Précisons enfin que les stolons de *Cyathea manniana* assurent une multiplication végétative très efficace; un individu peut donner naissance à une dizaine d'autres individus, avec lesquels il reste en communication souterraine; de sorte que les peuplements purs des ravins du mont Tonkouy sont, au moins en grande partie, de nature clonale.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) H. Espagnac, *Naturalia Monspeliensia*, série Botanique, 15, 1963, p. 74.

(2) H. Espagnac, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5330.

(*Laboratoire de Botanique du Centre ORSTOM, Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Acide traumatique et ramification à l'obscurité du protonéma de* Funaria hygrometrica (*Hedw.*) *cultivé* in vitro. Note (*) de M[lle] **Monique Gourgaud**, présentée par M. Roger Heim.

La culture aseptique *in vitro* et à l'obscurité du protonéma de Funaire, donne de longs filaments nus. Seul, parmi les substances essayées, l'acide traumatique, à des concentrations de $0{,}13.10^{-4}$ à $0{,}30.10^{-4}$ M s'est révélé capable de rétablir la ramification, tout en inhibant partiellement la vitesse de croissance surtout par une diminution de la longueur moyenne des cellules.

Cultivé à la lumière, le protonéma de Funaire est ramifié. A l'obscurité, tous les filaments issus de spores ou de boutures restent nus ([1]) : leur vitesse d'allongement est multipliée par 5 (61 μ/h au lieu de 13 μ/h à la lumière); la longueur de chaque cellule est doublée (220 contre 100 μ à la lumière).

Nous avons cherché à faire apparaître des ramifications sur ce protonéma étiolé de façon à mieux comprendre le comportement du gamétophyte filamenteux à la lumière. On sait d'ailleurs que certaines espèces comme

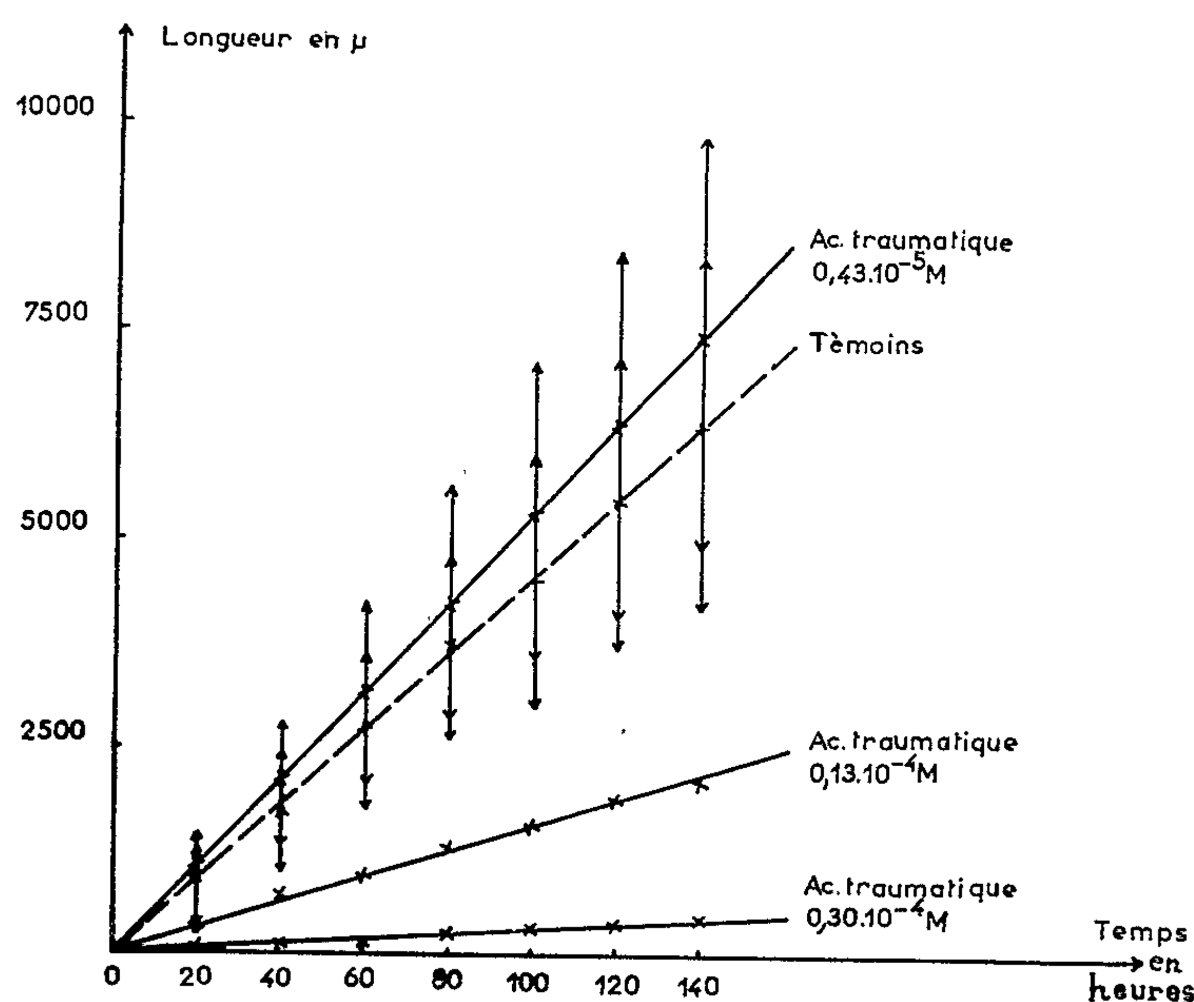


Fig. 1. — Action de l'acide traumatique sur la vitesse de croissance du protonéma de *Funaria hygrometrica* (Hedw.)

le *Ceratodon purpureus* ([2]) ont normalement cette possibilité. Pour donner une expression quantitative du pouvoir de ramification, indépendante en particulier de l'étiolement, on utilise le rapport (P), entre le nombre total (R) de rameaux latéraux observés et le nombre total (C) de cellules observées sur une longueur donnée de protonéma ramifié.

Les observations comparées sont faites sur des cultures de même âge croissant dans les mêmes conditions de milieu, en cellule de Van Tieghem, sur milieu A de Kofler additionné de 5 g/l de glucose et des substances susceptibles de faire apparaître les ramifications.

Des molécules, considérées comme capables de stimuler la croissance par action tant sur le protoplasme que sur la membrane (kinétine, auxines, gibbérellines, griséofulvine) ont été utilisées sans succès, à des concentrations variées. *Seule l'addition d'acide traumatique* (*ou traumatine*) *a conduit à des résultats réguliers et originaux qu'on peut résumer comme suit :*

1° L'acide traumatique est un inhibiteur de l'allongement du protonéma; l'influence, faible à la concentration de $0,43.10^{-5}$ M, devient très nette à $0,13.10^{-4}$ M. En présence de $0,30.10^{-4}$ M, toute croissance est impossible (*fig.* 1).

2° Cette inhibition est due, à la fois, à une diminution de la longueur moyenne des cellules et du nombre de cellules formées par unité de temps (tableau I). Le premier effet est toutefois le plus important, et s'observe à de faibles doses pour lesquelles le rythme des mitoses demeure très proche de celui des témoins.

TABLEAU I.

Influence de l'acide traumatique sur la croissance à l'obscurité du protonéma de Funaria hygrometrica (*Hedw.*). *Comparaison avec son comportement à la lumière.*

	Obscurité. — Acide traumatique.			
Conditions de culture.	0.	$0,13.10^{-4}$ M.	$0,30.10^{-4}$ M.	Lumière.
Longueur moyenne (μ) d'un filament après 240 h de croissance	6796 ∓ 1505	3685 ∓ 385	1677 ∓ 530	2056 ∓ 275
Longueur moyenne (μ) d'une cellule	216 ∓ 29	125 ∓ 7	127 ∓ 8	101 ∓ 11
Nombre moyen de cellules formées par unité de temps (24 h)	3,1	2,9	2,1	2,0

3° Aux concentrations inhibitrices, de nombreuses ramifications apparaissent (tableau II). La morphologie est comparable à celle d'une culture maintenue à la lumière (éclairement de 2 500 lx environ), bien que les valeurs du rapport (P) restent dans ce cas supérieures, en particulier parce qu'un plus grand nombre de cellules portent deux ramifications. Mais dans les deux cas ce rapport augmente avec le temps de façon parallèle (il passe de 0,85 après 24 h de culture en présence de $0,13.10^{-4}$ M de traumatine à 1,33 après 360 h).

TABLEAU II.

Influence de l'acide traumatique sur le pouvoir de ramification à l'obscurité du protonéma de Funaria hygrometrica (*Hedw.*). *Comparaison avec le comportement à la lumière.*

Conditions de culture.	Obscurité. — Acide traumatique. 0.	0,13.10⁻⁴ M.	0,30.10⁻⁴ M.	Lumière.
Nombre C de cellules observées et capables de porter des ramifications	157	96	68	162
Nombre R de ramifications	0	82	71	239
Rapport $P = \frac{R}{C}$	0	0,85	1,04	1,47

4° L'ensemble de ces effets est spécifique : d'autres molécules sont capables d'inhiber la croissance du protonéma de Funaire (A. I. A., $0,57.10^{-4}$ M; streptomycine, $0,27.10^{-4}$ M, etc). Aucune ne fait apparaître de ramifications.

5° Tous les rameaux latéraux formés, n'ont pas le même comportement : certains croissent aussi vite que l'axe principal lui-même; d'autres sont inhibés et restent à l'état d'ébauches. En présence d'acide traumatique une dominance apicale se maintient donc, qui peut être évaluée quantitativement par un pourcentage d'ébauches avortées comme sur un mycélium de champignon ([3]). Cette dominance n'existe pas à la lumière, car dans ces conditions et quelle que soit la valeur de l'éclairement auquel on soumet la culture, toute ramification formée se développe de façon identique à l'axe principal.

L'influence de la traumatine, qui n'avait jamais été signalée chez les Bryophytes, n'est donc pas exactement la même que celle de la lumière. De nouvelles expériences sont nécessaires pour préciser la portée exacte des similitudes et des différences. Cependant le fait de pouvoir produire à volonté des ramifications à l'obscurité doit permettre une étude originale des différentiations ultérieures (naissance du caulonéma, formation de bourgeons) dans des conditions où elles semblaient impossibles.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

([1]) M. GOURGAUD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1721.

([2]) A. SZWEYKOWSKA, *J. Exp. Bot.*, 14, n° 40, 1963, p. 137.

([3]) J. P. LARPENT, *C. R. Soc. Biol.*, 156, n° 12, 1962, p. 2055.

(*Laboratoire de Physiologie végétale,*
4, 6, rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les lipides des particules mitochondriales de pomme.* Note (*) de MM. **Ahmed Ben Abdelkader** et **Paul Mazliak**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les particules mitochondriales de pomme, la nature et les pourcentages des acides gras des lipides totaux et des principaux acides gras des phospholipides (qui en représentent la fraction la plus importante) ont été déterminés à l'aide de chromatographies en phase gazeuse et sur couche mince.

Les lipides des mitochondries d'origine végétale ont fait l'objet de très peu de travaux; on peut citer en particulier ceux de Stumpf et de son équipe sur l'Avocat ([1]), de Richardson et coll. sur la Carotte ([2]), de Dalgarno et Birt sur la Patate douce ([3]). La connaissance des lipides des mitochondries présente cependant un grand intérêt, puisqu'elle est nécessaire dans les recherches sur la biosynthèse des acides gras insaturés, synthèse qui s'effectue dans ces organites chez les plantes supérieures ([1]).

Tableau I.

Identification des acides gras des lipides totaux de particules mitochondriales de pomme.

		Chromatographie en phase gazeuse.				
		Silicone 710.		Butane-diol-succinate.		
Acides gras identifiés.	Abréviations.	Log V'R.	Log V'R Témoin.	Log V'R.	Log V'R Témoin.	% acides totaux.
Caprique	C_{10}	$\bar{1},36$	$\bar{1},33$	$\bar{1},33$	1,33	Traces
Laurique	C_{12}	$\bar{1},46$	$\bar{1},49$	$\bar{1},54$	$\bar{1},55$	»
Tridécanoïque	C_{13}	$\bar{1},57$	$\bar{1},57$	$\bar{1},68$	$\bar{1},69$	»
Myristique	C_{14}	$\bar{1},73$	$\bar{1},73$	$\bar{1},77$	$\bar{1},77$	1,5
Myristoléique	$C_{14:1}$	$\bar{1},65$	–	$\bar{1},84$	–	Traces
Pentadécanoïque	C_{15}	$\bar{1},87$	$\bar{1},86$	$\bar{1},89$	$\bar{1},87$	–
Palmitique	C_{16}	0	0	0	0	19,3
Palmitoléique	$C_{16:1}$	–	–	0,06	0,07	Traces
Heptadécanoïque	C_{17}	0,14	0,14	0,11	0,11	»
Stéarique	C_{18}	0,28	0,28	0,23	0,23	4,9
Oléique	$C_{18:1}$	0,28	0,28	0,27	0,27	8,9
Linoléique	$C_{18:2}$	0,28	0,28	0,34	0,34	56,3
Linolénique	$C_{18:3}$	0,28	0,28	0,43	0,44	4,2
Arachidique	C_{20}	0,53	0,54	–	–	Traces
Eicosénoïque	$C_{20:?}$	0,47	–	0,53	–	»
Héneicosénoïque?	$C_{21?}$	0,64	0,64	0,56	–	»

Dans les expériences décrites ici, la préparation des particules mitochondriales est effectuée selon la méthode d'Hartmann ([4]), à partir du parenchyme de pommes de la variété *Golden delicious* cueillies vertes et

placées en survie à 0°C; l'activité enzymatique des préparations est contrôlée par la méthode manométrique de Hulme et coll. ([5]).

Les acides gras des lipides totaux sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, après saponification directe de la suspension mitochondriale, selon les techniques décrites par Mazliak ([6]). Des expériences de contrôle [chromatographie sur couche mince de silice imprégnée de nitrate d'argent selon Hulanicka et coll. ([7]); préparation de complexes mercuriques des acides gras insaturés d'après Goldfine et Bloch ([8]); hydrogénation] ont permis de confirmer les résultats obtenus, groupés dans le tableau I. Il est à noter l'abondance des acides *linoléique* (56,3 % des acides gras totaux) et *palmitique* (19,3 %).

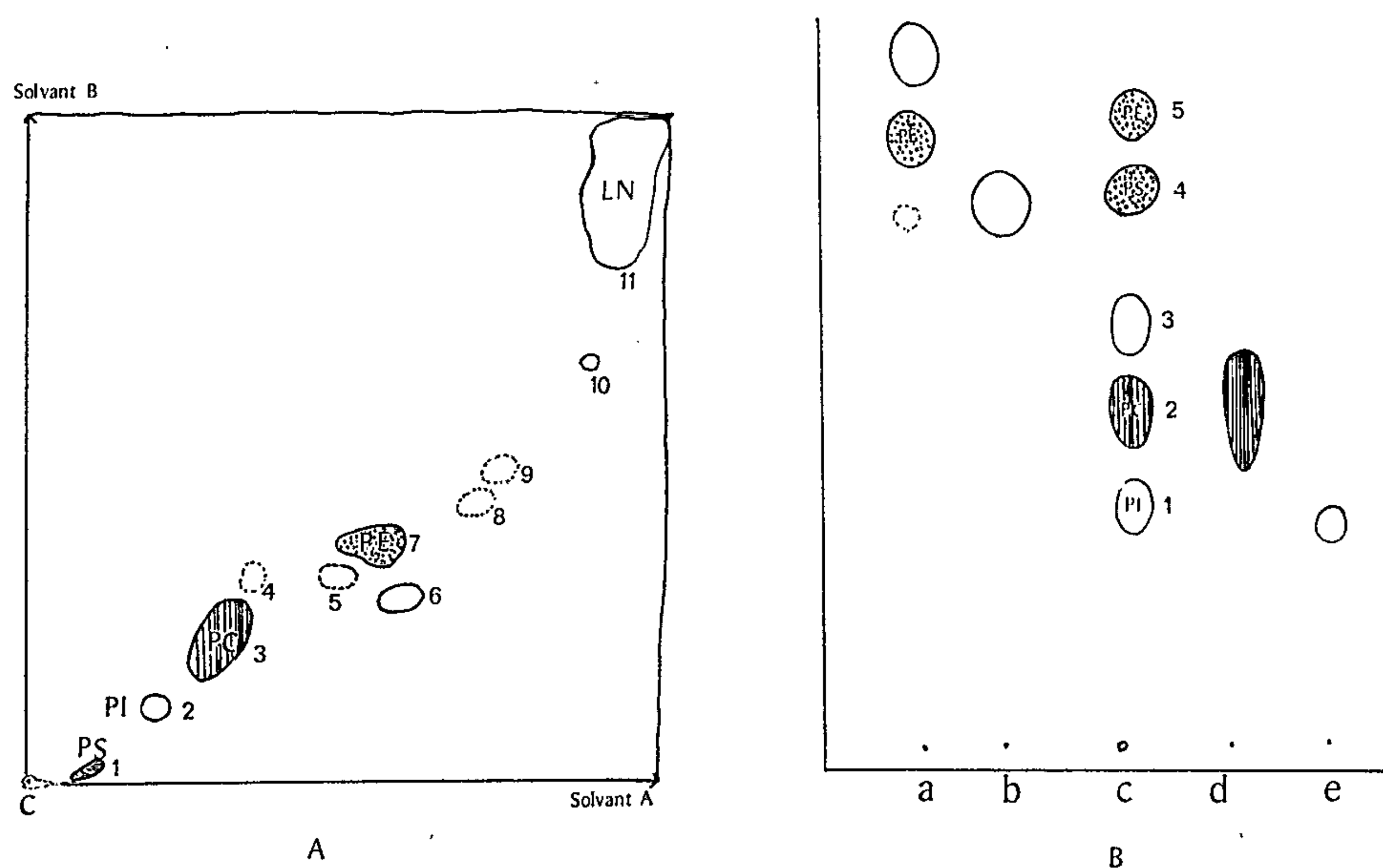


Fig. 1. — A. Chromatographie sur couche mince d'après Lepage d'un extrait lipidique de particules mitochondriales de pomme.

C, extrait lipidique; P. S., *phosphatidylsérine*; P. E., *phosphatidyléthanolamine*; P. I., *phosphatidylinositol*; P. C., *phosphatidylcholine*; L. N., *lipides neutres*. Constituant n° 6 : *digalactosyldiglycéride?*; n° 5 : *phosphatidylglycérol?*; n° 10 : *acide phosphatidique*; Constituants n°s 4, 8 et 9 non identifiés.

Solvant A : Chloroforme/méthanol/eau, 65/25/4 (v/v/v). Solvant B : Diisobutylcétone/acide acétique/eau, 80/50/10 (v/v/v). Révélation générale par exposition aux vapeurs d'iode. Réactions colorées spécifiques : réaction à la ninhydrine donnant une coloration violacée (représentée en pointillé) et réaction de Dragendorff donnant une coloration orangée (représentée en hachures).

B. Chromatographie sur papier silicé selon Marinetti et Stotz.

a, témoin *phosphatidyléthanolamine* (impur); *b*, témoin *phosphatidylsérine*. *c*, extrait lipidique des particules mitochondriales de pomme (en 3, *phosphatidylglycérol?*); *d*, témoin *phosphatidylcholine*; *e*, témoin *phosphatidylinositol*. Seule une partie du chromatogramme a été reproduite.

Révélation générale à la rhodamine qui donne pour la *phosphatidylcholine* une coloration orangée (représentée en hachures). Réaction colorée spécifique à la ninhydrine donnant une couleur violacée (représentée en pointillé).

L'étude des phospholipides porte sur l'extrait lipidique total préparé à partir des suspensions mitochondriales selon le procédé de Bligh et Dyer [9]; cet extrait est analysé par chromatographie bidimensionnelle sur couche mince d'après Lepage [10]; les phospholipides suivants sont mis en évidence : *phosphatidylcholine* (le plus abondant), *phosphatidyléthanolamine*, *phosphatidylinositol*, *phosphatidylsérine*. Ces résultats sont confirmés par des réactions colorées spécifiques (réaction à la ninhydrine pour la *phosphatidyléthanolamine* et la *phosphatidylsérine*; réaction de Dragendorff pour la *phosphatidylcholine*) et par chromatographie sur papier silicé selon la technique de Martinetti et Stotz [11], repise par Douce [12] (*fig.* 1).

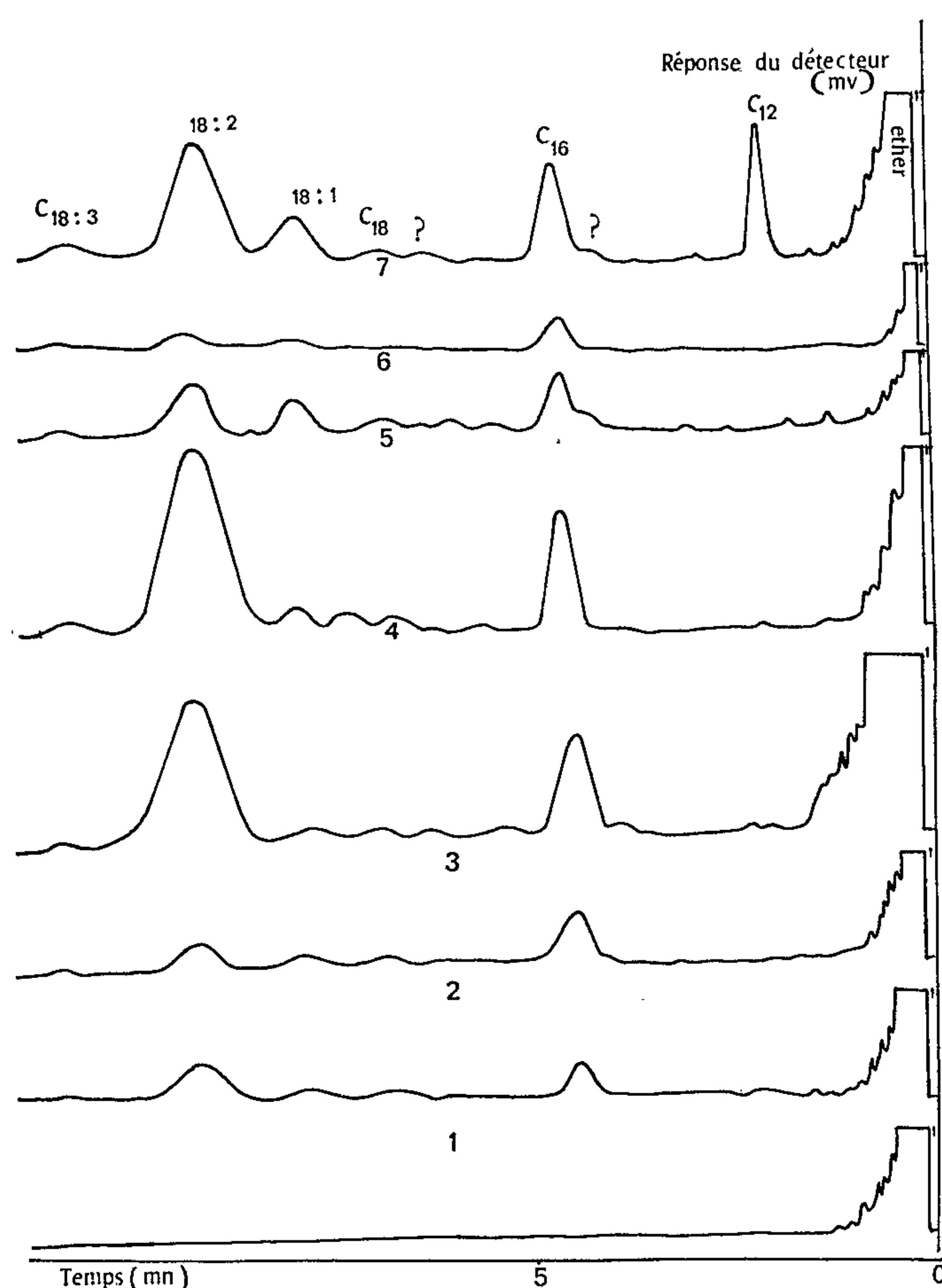


Fig. 2. — Chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques des acides gras des phospholipides mis en évidence dans les particules mitochondriales de pomme.

1, *phosphatidylsérine*; 2, *phosphatidylinositol*; 3, *phosphatidylcholine*; 4, *phosphatidyléthanolamine*; 5, *digalactosyldiglycéride?*; 6, inconnus (correspondant aux constituants 8 et 9 de la figure 1 A); 7, *lipides neutres*. Les explications des abréviations utilisées pour désigner les acides gras sont donnés dans le tableau I.

En récupérant les phospholipides adsorbés sur le gel de silice et en les traitant selon les techniques décrites plus haut, on obtient les esters méthyliques des acides gras, qui sont alors analysés par chromatographie en phase gazeuse. La composition en acides gras se révèle très voisine pour les différents phospholipides (*fig.* 2), où se retrouvent les acides *linoléique* ($C_{18:2}$) et *palmitique* (C_{16}) en proportions variables mais toujours importantes.

Les résultats obtenus dans ces premières recherches indiquent donc que les lipides des particules mitochondriales de pomme sont assez voisins de ceux d'autres tissus végétaux [(1), (2), (3)]; ils sont en particulier très riches en acides gras polyinsaturés. Des recherches utilisant des techniques de marquage à l'aide de précurseurs radioactifs et portant sur la biosynthèse de ces acides gras dans les mitochondries sont actuellement en cours.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) J. B. Mudd et P. K. Stumpf, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1602-1609.
(2) T. Richardson, A. L. Tappel, L. M. Smith et C. R. Houle, *J. Lipid Res.*, 3, 1962, p. 344-350.
(3) L. Dalgarno et L. M. Birt, *Biochem. J.* 87, 1963, p. 586-596.
(4) C. Hartmann, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 996.
(5) A. C. Hulme, J. D. Jones et L. S. C. Wooltorton, *Phytochem.*, 3, 1964, p. 173-188.
(6) P. Mazliak, *Sixth International Congress of Biochemistry*, Abstracts, 99, 1964, p. 585.
(7) D. Hulanicka, J. Erwin et K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, 233, 1964, p. 2778-2787.
(8) H. Goldfine et K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2596-2601.
(9) E. G. Bligh et W. J. Dyer, *Canad. J. Biochem. Physiol*, 37, 1959, p. 911-917.
(10) M. Lepage, *J. Chromatog.*, 13, 1964, p. 99-103.
(11) G. V. Marinetti et E. Stotz, *J. Biol. Chem.*, 21, 1956, p. 168-170.
(12) R. Douce, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3066.

(Laboratoire de Physiologie végétale appliquée de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

PROTISTOLOGIE. — *La détente des trichocystes des Cryptomonadines rendue explicable grâce à l'étude des particules « κ » des* Paramecium aurelia *de race « killer »*. Note (*) de M. **Raymond Hovasse**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les trichocystes des Cryptomonadines connus depuis fort longtemps en microscopie optique [Bütschli (1878); Krüger (1934); Hollande (1942)], ont été étudiés en microscopie électronique d'abord par Dragesco, qui dès 1951 a figuré l'organite détendu, chez *Chilomonas paramecium*. L'ultrastructure des trichocystes de *Chilomonas* et de *Cryptomonas* a été analysée ensuite par E. Anderson (1962) ([1]) et par L. Joyon (1962-1963) ([2]). Plus récemment J. P. Mignot (1965) ([3]) a étudié celle des *Cyathomonas truncata*.

Dans tous ces cas, les trichocystes, qu'ils soient péripharyngiens, ou corticaux, sont faits de deux courts cylindres inégaux, à axe creux, évasés l'un en regard de l'autre, et unis dans une même vacuole cytoplasmique par un tube axial (*fig.* 1). Chaque cylindre, sectionné perpendiculairement à son axe, se montre feuilleté, aspect qu'il doit à l'enroulement d'un ruban autour de l'axe (*fig.* 2).

Après détente, le trichocyste apparaît comme un tube allongé, fait de deux parties sensiblement rectilignes, unies selon un angle ouvert par un renflement variable. L'une de ces parties est nettement plus longue que l'autre (de 10 à 15 μ contre 2 ou 3 μ) (*fig.* 3).

La détente étant pratiquement instantanée, on ignorait comment elle s'effectue; seule, E. Anderson a parlé d'une détente télescopique, sans préciser davantage. Or, l'explication de cette détente vient de nous être suggérée d'une manière fortuite, grâce aux travaux des chercheurs qui, au laboratoire de Sonneborn, étudient le problème des Paramécies « *killer* ».

Rappelons que Sonneborn a reconnu, il y a déjà plus de 20 ans (1939) que certaines souches de *Paramecium aurelia* libèrent dans leur milieu de culture un facteur qui provoque la mort d'autres souches; elles sont ainsi « killer », par rapport à d'autres « sensitives ». Il a été montré par la suite que l'activité « killer » est liée à l'existence de particules cytoplasmiques, de taille relativement importante, les particules « κ ». On a appris plus récemment qu'il s'agit de Bactéries symbiotes dont il a été distingué deux sortes : les unes non brillantes au contraste de phase, *N*, les autres brillantes, *B*. Ce caractère est dû à l'accolement d'un corps réfringent, le « R body ». La propriété killer est liée à sa présence. On a isolé ce corps et étudié ses propriétés.

Son ultrastructure a été établie par Hamilton et Gettner (1958) ([4]), par Dippell (1958) ([5]), par T. Anderson, J. et L. Preer, M. Bray (1964) ([6]). Toutes les micrographies obtenues ont montré qu'il s'agit d'organites

cylindriques constitués par un enroulement de lamelles doubles autour d'un axe granuleux. Certaines de ces micrographies projetées par J. Preer lors de la seconde Conférence internationale de Protozoologie (1965) ([7]) nous ont permis de reconnaître que les *R bodies*, tant par leur taille que par leur ultrastructure, correspondent à des trichocystes de Cryptomonadines. Les figures de corps R détendus correspondent à notre figure 3, qui reproduit deux trichocystes détendus de *Chilomonas*, d'après Dragesco (1951) ([8]).

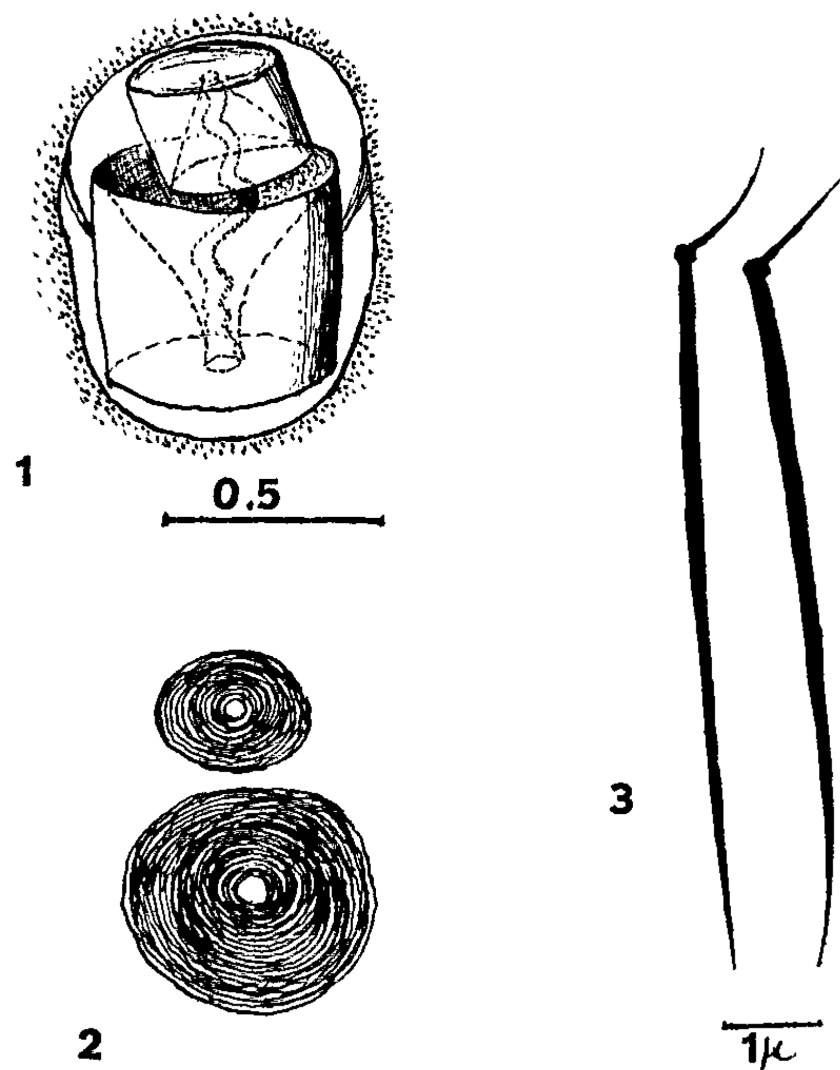


Fig. 1. — Trichocyste péripharyngien de *Chilomonas paramecium*, schéma d'après micrographies électroniques.

Fig. 2. — Trichocyste péripharyngien de *Chilomonas paramecium*, section perpendiculaire à l'axe des cylindres.

Fig. 3. — Trichocystes corticaux de *Chilomonas*, d'après Dragesco, 1951.

Il existe donc une probabilité très grande pour que les *R bodies* soient des trichocystes de Cryptomonadines.

Or, J. Mueller ([9]) a pu obtenir la détente de ces corps R, à la suite d'un traitement hypotonique, précédé par un autre hypertonique, ou encore par abaissement du pH (1962). T. Anderson, J. et L. Preer, M. Bray (1964) ([6]) ont également établi que le désoxycholate de sodium peut provoquer l'isolement et la détente de ces corps, qui se transforment alors en un tube nettement constitué par un ruban déroulé. Les micrographies électroniques de ces auteurs permettent ainsi de comprendre la détente de nos trichocystes.

On sait que si l'on déroule, à partir du bout central, un rouleau de ruban par une traction perpendiculaire au plan d'enroulement, on obtient, à un certain stade du déroulement, un tube approximatif, ayant exactement

l'allure que montrent les figures des auteurs américains. Mais, quand le déroulement est complet, on arrive au ruban plat. Or c'est un tube qui constitue les trichocystes détendus, et un tube parfait. Là encore l'étude des *R bodies* vient à notre secours : le ruban est fait d'une membrane double, d'un saccule : il est donc gonflable, et ce gonflement le transforme en un tube, à l'intérieur duquel les figures de Preer montrent des chapelets de vacuoles, résultant vraisemblablement des réactions physiques ou chimiques qui ont servi de moteur à la détente. Il est possible que ce phénomène soit lié à la toxicité de l'organite, qui s'est révélée fonction du mode d'extraction des corps R : la toxicité disparaît en effet après extraction au laurylsulfate de sodium (Mueller 1963) (10), elle est forte après extraction au désoxycholate de sodium (Preer 1964).

Quoi qu'il en soit de ce problème complexe, remarquons que les trichocystes des Cryptomonadines forment un groupe particulier et nouveau, différant de celui des types classiques en ce sens que l'explosif biologique ne se trouve pas enfermé dans une capsule, mais à l'intérieur même d'un tube préformé, aplati au repos.

(*) Séance du 4 octobre 1965.
(1) E. ANDERSON, *Journ. of Prot.*, 9, 1962, p. 380-394.
(2) L. JOYON, *Arch. Zool. exp. et génér.*, 102, 1963, p. 199-200; *Ann. Fac. Sc. Clermont*, 22, p. 1-96.
(3) J.-P. MIGNOT, *Journ. de Micr.*, 4, 1965, p. 239-252.
(4) D. HAMILTON et M. E. GETTNER, *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 4, 1958, p. 122-123.
(5) R. V. DIPPELL, *J. Bioph. Bioch. Cytol.*, 4, 1958, p. 125-128.
(6) T. F. ANDERSON, J. R. PREER, L. B. PREER et M. BRAY, *Journ. de Microsc.*, 3, 1964, p. 395-402.
(7) J. R. PREER, *Progr. in Protoz*, 1965, p. 61-62.
(8) J. DRAGESCO, *Bull. Micr. Appl.*, 1, 1951, p. 172-177.
(9) J. A. MUELLER, *J. Protoz.*, 9 (suppl.), 1962, p. 26.
(10) J. A. MUELLER, *Exper. Cell Res.*, 30, 1963, p. 492-508.

(Centre de Biologie cellulaire,
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

CYTOLOGIE. — *Recherches préliminaires sur l'ultrastructure du spermatozoïde de la Sangsue* Hirudo medicinalis *L.* Note (*) de Mlle **Claudine Pastisson** [1], transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le spermatozoïde de *Hirudo medicinalis* étudié au microscope électronique présente, de l'avant vers l'arrière, un court stéréocil autour duquel s'enroule l'acrosome, une longue tête nucléaire remarquable par la présence d'une double structure hélicoïdale, une pièce intermédiaire contenant un élément mitochondrial et, à la suite d'une zone centriolaire de transition, un flagelle typique.

L'ultrastructure des spermatozoïdes de nombreuses espèces a fait l'objet d'un nombre important d'observations [(5), (7), (12)]. Les structures mises en évidence correspondent, pour la plupart, à celles reconnues antérieurement au microscope photonique, mais certaines étaient ignorées jusqu'alors.

Les spermatozoïdes de la Sangsue se forment dans les neuf paires de testicules qui occupent les segments moyens de l'animal. Ils passent dans les voies déférentes et atteignent l'épididyme où ils séjournent assez longtemps. Ils sont filiformes (0,3 μ de largeur) et longs de 50 μ environ.

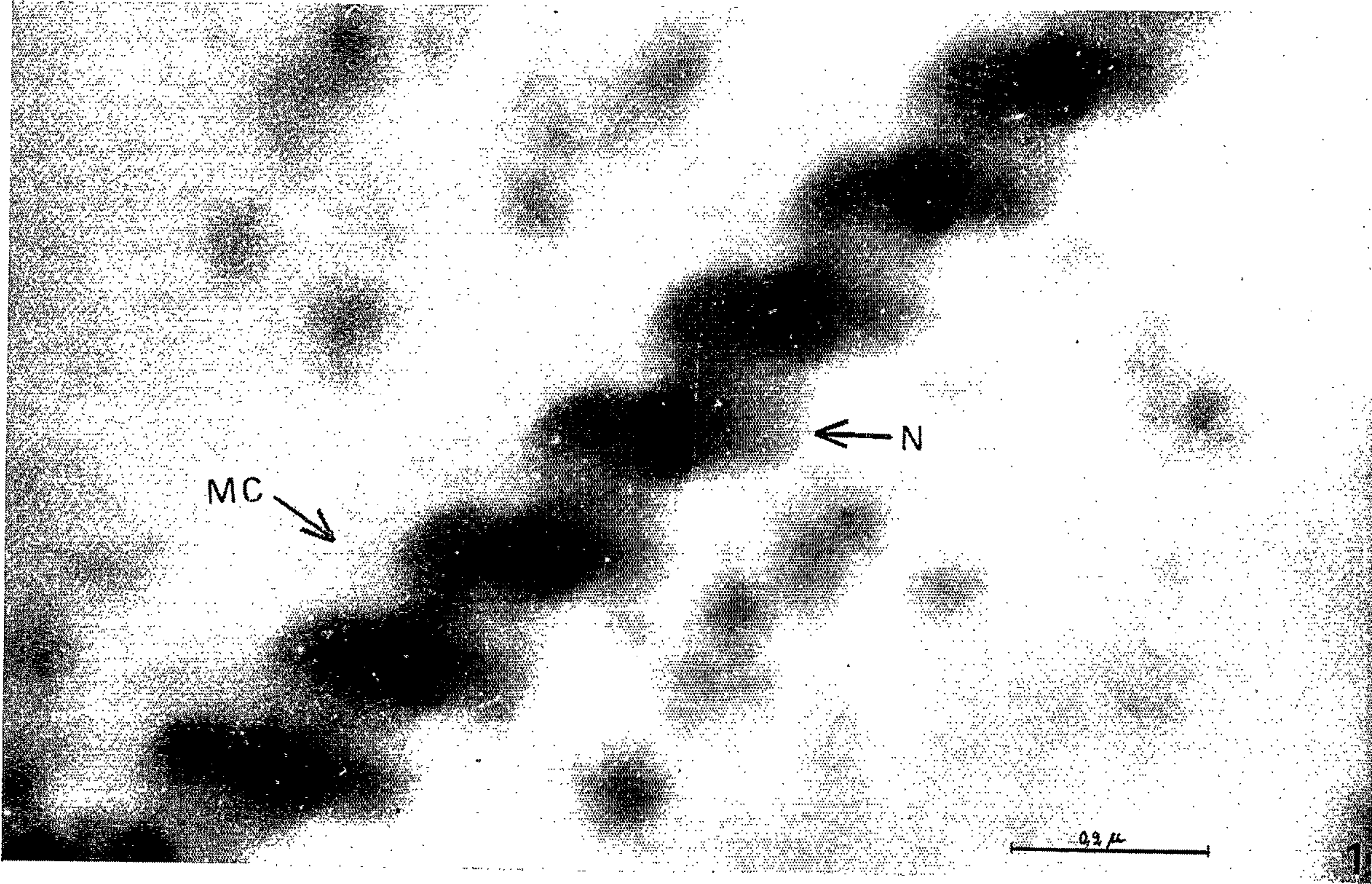
La région proximale du spermatozoïde est constituée par un élément filiforme, court et étroit (5 μ de longueur, 0,1 μ de diamètre), assimilable au stéréocil observé et défini par Grassé et Tuzet (8) et Tuzet (11) (*fig.* 3). En coupe transversale, il apparaît constitué d'un axe central fortement opaque aux électrons, entouré d'éléments tubulaires de petite taille (75 Å) nombreux et jointifs qui forment une couronne assez claire. L'adhérence des tubules de la couronne les uns aux autres rend difficile leur dénombrement. Néanmoins, dans les cas les plus favorables on a pu en compter 18. L'ensemble, axe opaque et couronne de tubules, est enveloppé par une membrane épaisse. Il est à noter que l'infrastructure du stéréocil ainsi observée, présente des affinités certaines avec l'infrastructure ciliaire, ce qui, jusqu'alors, n'avait jamais été décrit à l'extrémité antérieure du spermatozoïde. Autour du stéréocil s'enroule un filament acrosomial large de 500 à 600 Å et strié régulièrement sur toute sa longueur (*fig.* 3).

Explication des planches.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe longitudinale au niveau de la partie nucléaire du spermatozoïde montrant la membrane cellulaire (*MC*) et le noyau (*N*). Fixation par OsO_4, inclusion dans l'araldite, coloration à l'acétate d'uranyle.

Fig. 2. — Coupe longitudinale de la zone de transition entre le noyau (*N*) et la pièce intermédiaire (*PI*). L'écartement des deux éléments de l'hélice au niveau du passage est particulièrement net en haut à droite (flèche). OsO_4, araldite, acétate d'uranyle.


MC
N
0,2 µ
1

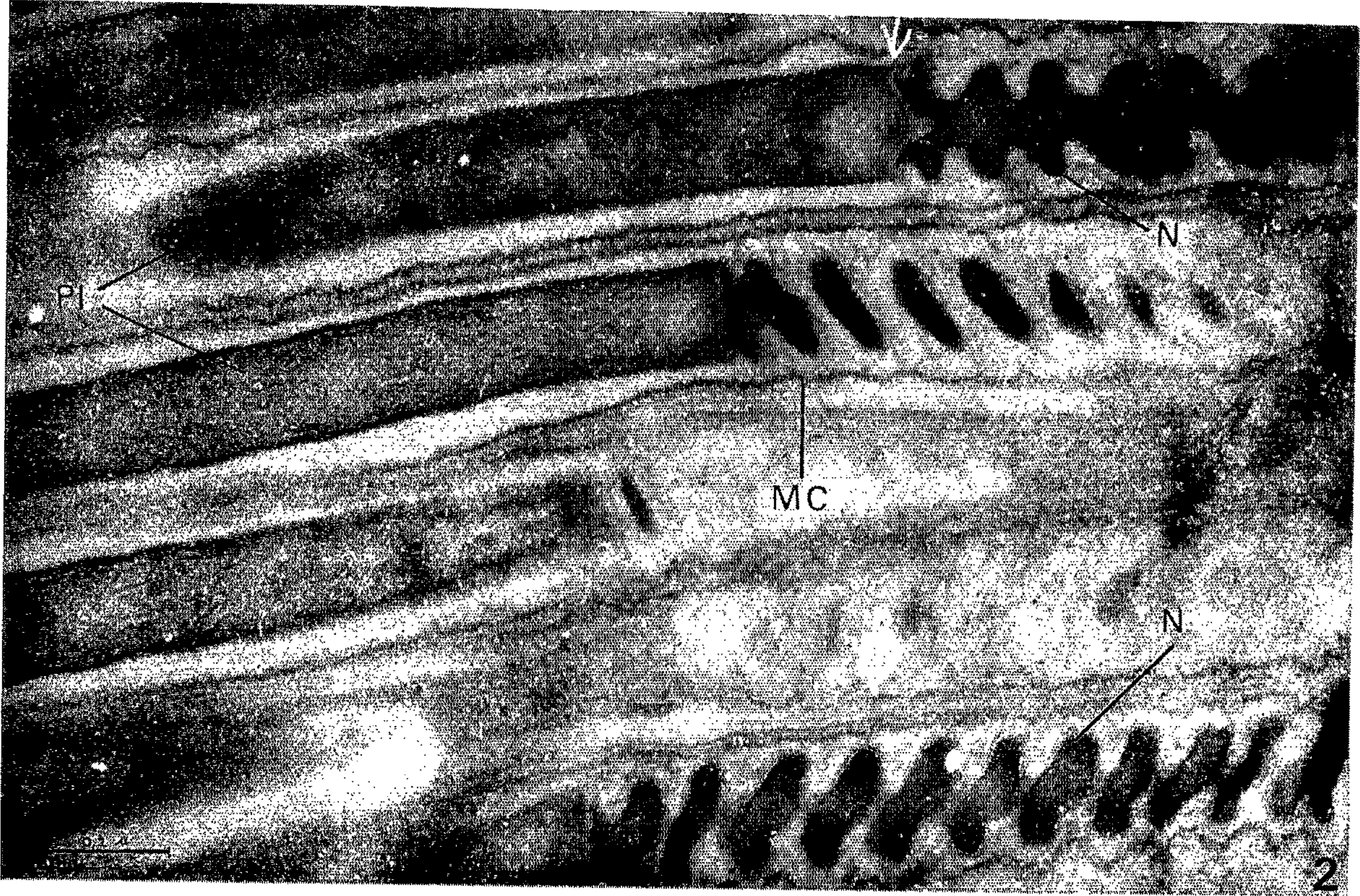
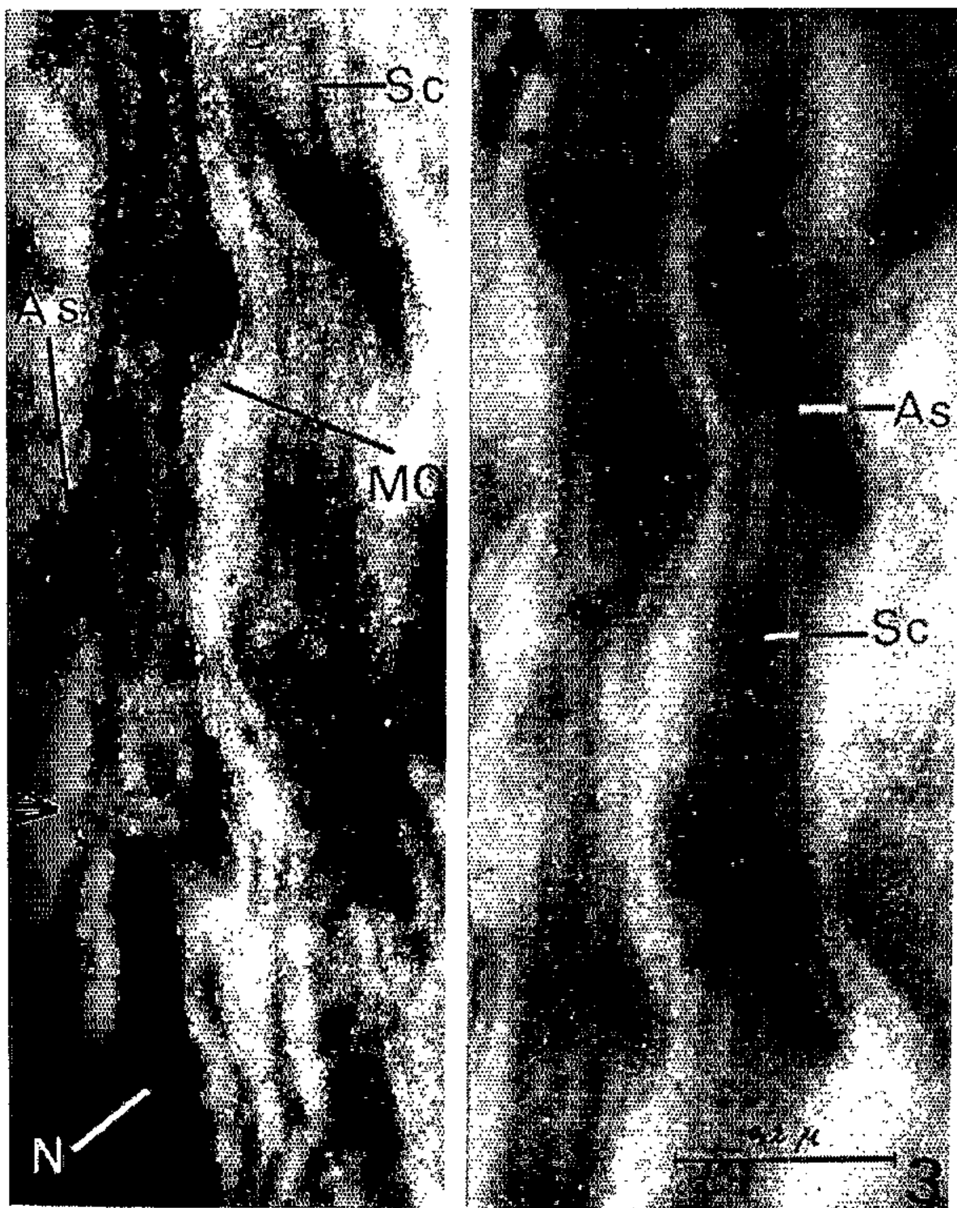
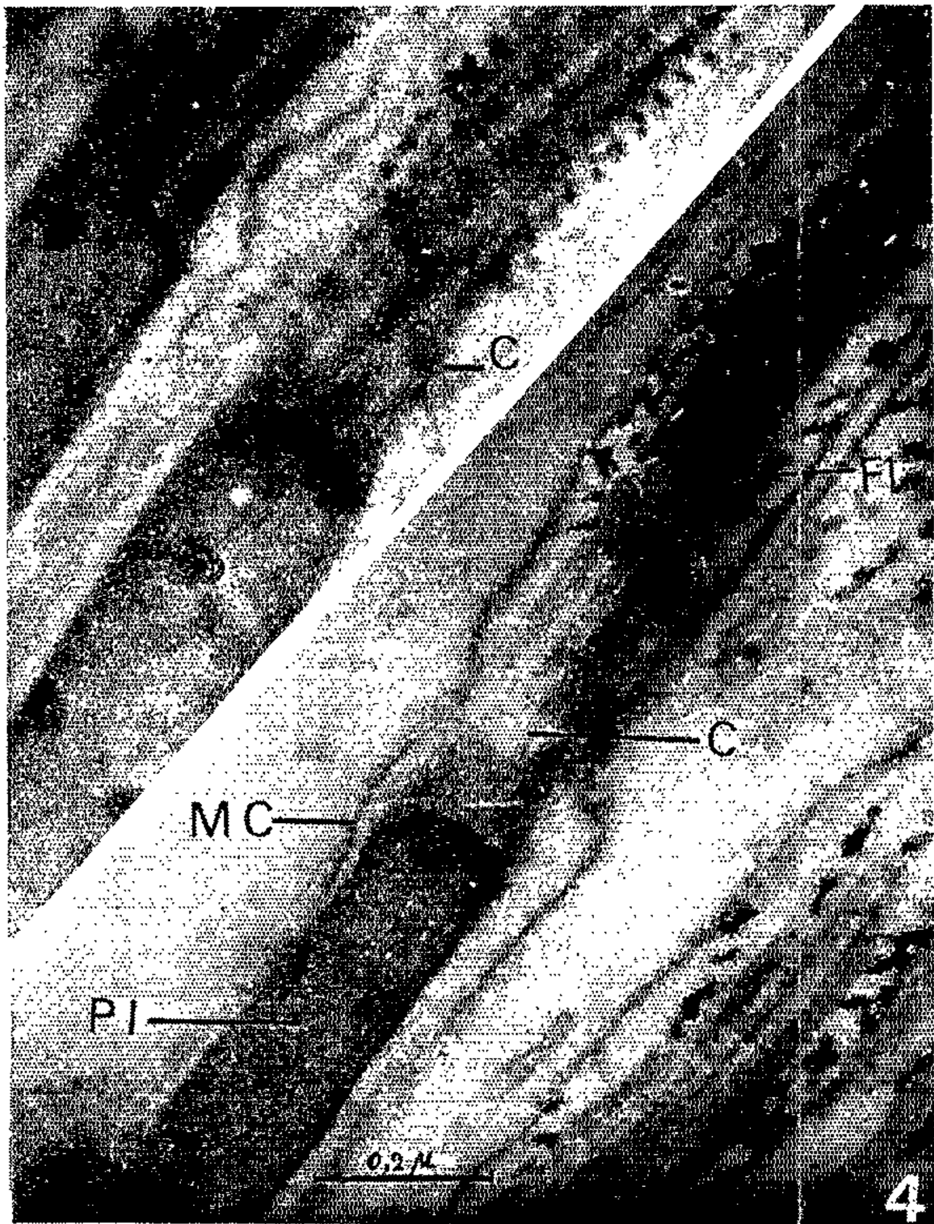

N
PI
MC
N
2

PLANCHE II.





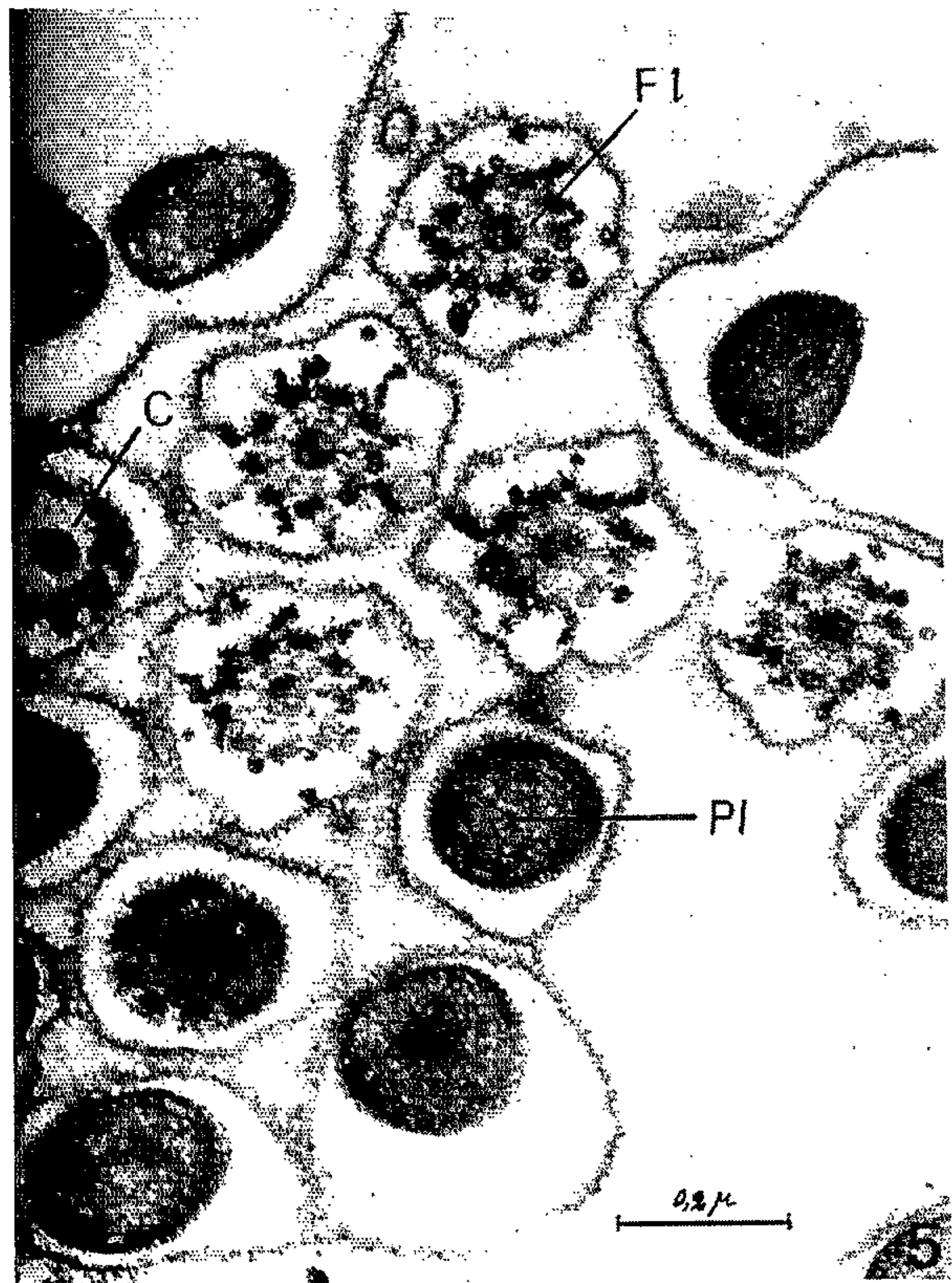




Planche II.

Fig. 3. — Coupe longitudinale de la zone du passage (flèche) entre le stéréocil (*Sc*) avec son acrosome (*As*) et le noyau (*N*). Glutaraldéhyde, épone, acétate d'uranyle.

Fig. 4. — Coupe longitudinale de la zone de passage entre la pièce intermédiaire (*PI*) et le flagelle (*Fl*) avec le centriole (*C*). OsO_4, araldite, acétate d'uranyle.

Fig. 5. — Coupe transversale du flagelle (*Fl*) et de la pièce intermédiaire (*PI*). La figure montre également deux coupes du centriole (*C*). OsO_4, araldite, acétate d'uranyle.

Fig. 6. — Coupe longitudinale de la pièce intermédiaire qui montre les crêtes mitochondriales (*CM*). Fixation au permanganate, inclusion dans l'épone, coloration à l'acétate d'uranyle.

As, acrosome; *C*, centriole; *CM*, crête mitochondriale; *Fl*, flagelle; *MC*, membrane cellulaire; *N*, noyau; *PI*, pièce intermédiaire; *Sc*, stéréocil.

A ce stéréocil qui s'interrompt brusquement, fait suite la tête nucléaire. Au niveau de celle-ci, on reconnaît, dans un substrat clair que limite la membrane cellulaire, un noyau allongé qui paraît constitué de deux éléments de forte densité électronique (*fig.* 1) enroulés en une hélice. La disposition des deux fibres de l'hélice est irrégulière dans son trajet antérieur (0,2 μ de diamètre) où l'un des éléments semble s'enrouler autour de l'autre. Progressivement alors que le gamète s'élargit pour atteindre bientôt une largeur constante de 0,3 μ, les deux éléments de l'hélice deviennent complètement symétriques, et offrent l'aspect de la figure 1. L'ensemble de cette double hélice occupe une largeur de 2 000 Å et chacune des deux fibres constitutives, 500 à 600 Å.

La tête nucléaire qu'on reconnaît aisément au microscope optique après coloration selon la technique de Feulgen, mesure 10 à 12 μ, dimension qu'on retrouve au microscope électronique.

A la tête fait suite la pièce intermédiaire. La zone de passage entre cette dernière et le noyau est nettement reconnaissable (*fig.* 2) et montre que les deux éléments de l'hélice s'écartent à ce niveau. Après fixation à l'acide osmique, la pièce intermédiaire apparaît compacte. La fixation au permanganate permet d'y reconnaître un système de membranes dont la disposition en crêtes est à rapprocher de la structure des mitochondries qui participent à l'édification de cette région. En effet, ce système offre une organisation en cloisons à deux feuillets disposés longitudinalement (*fig.* 6). Cette structure mitochondriale, large de 2 000 Å, laisse, de part et d'autre, un espace clair de 500 Å limité par la membrane du spermatozoïde.

A la pièce intermédiaire qui s'allonge sur 15 μ, fait suite un élément très court (0,3 μ de longueur) de type centriolaire, avec une fibre centrale et neuf éléments périphériques torsadés (*fig.* 4). Les dimensions de cette région rendent son observation exceptionnelle en coupe transversale. Cependant nous avons pu l'identifier à plusieurs reprises (*fig.* 5). Nous n'avons pu déceler dans la pièce intermédiaire la présence du flagelle qui la traverse d'ordinaire. Cette absence de flagelle et le rejet de l'élément

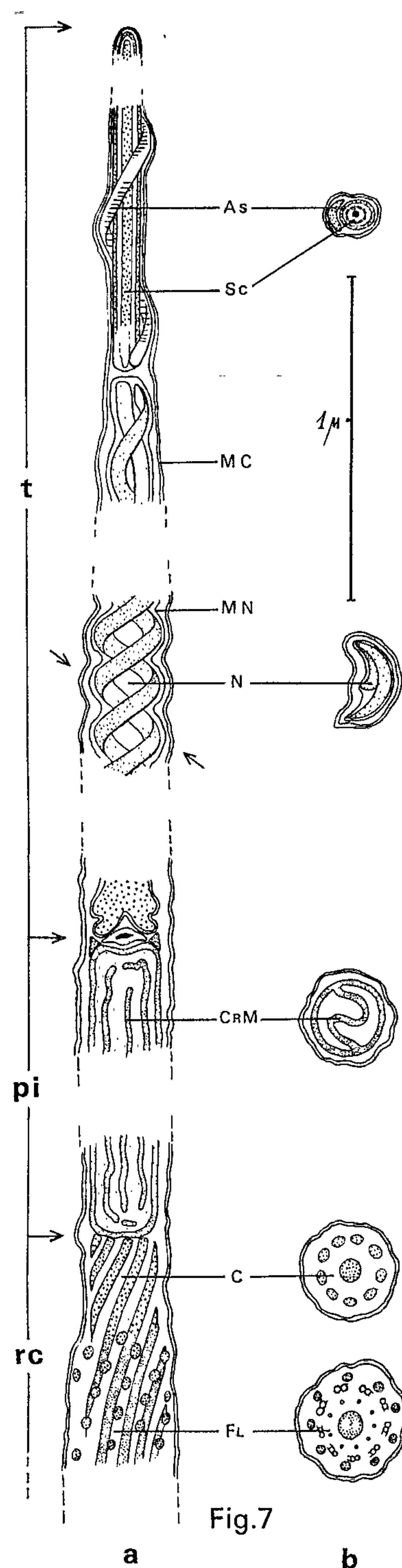


Schéma du spermatozoïde de la Sangsue.

a, coupe longitudinale; b, coupes transversales à différents niveaux.

As, acrosome; *C*, centriole; *Cr M*, crête mitochondriale; *Fl*, flagelle; *Mc*, membrane cellulaire; *N*, noyau; *pi*, pièce intermédiaire; *rc*, région caudale; *Sc*, stéréocil; *t*, tête.

centriolaire en direction caudale donnent à penser qu'au moment de la spermiogenèse le centriole s'est déplacé vers l'extrémité postérieure.

La portion distale du spermatozoïde réalise un flagelle typique long de 15 μ. Le flagelle est composé d'une fibre axiale, de neuf éléments latéraux et de neuf paires de fibres satellites déjà reconnues dans le spermatozoïde de nombreuses espèces (2) (*fig.* 4 et 5).

Discussion. — L'infrastructure du noyau a retenu plus particulièrement notre attention. En effet, l'enroulement hélicoïdal, qui a été retrouvé très fréquemment à presque tous les niveaux de spermatozoïdes d'espèces variés [(2), (4), (6), (9), (12)] est exceptionnel au niveau du noyau. On pourrait interpréter cette structure torsadée du contenu nucléaire comme un faisceau de chromosomes, déroulés et parallèles les uns aux autres, s'enroulant en hélice.

Une étude plus approfondie nous permettra de savoir si cette hypothèse peut recevoir confirmation.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme M. Minet.

(2) J. André, *J. Ultrastruct. Res.*, suppl. 3, 1962, p. 1-185.
(3) J. André, *In General physiology of cell specialisation*, D. Mazia and A. Tyler, New York, 1963.
(4) C. Bondi, *Rev. Biol. Ital.*, 55, 1962, p. 177-186.
(5) D. W. Fawcett, *Intern. Rev. Cytol.*, 7, 1958, p. 195-234.
(6) A. Franzen, *Zoologiska Bidrag. Fran.*, Uppsala, 31, 1956, p. 355-482.
(7) P.-P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 18, 1956, p. 339-380.
(8) P.-P. Grassé et O. Tuzet, *C. R. Soc. Biol.*, 111, 1932, p. 279-282.
(9) P. Persone et J. André, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 643-650.
(10) D. Sabatini, K. G. Bensh et R. J. Barnett, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 58.
(11) O. Tuzet, *Rev. Suisse Zool.*, 57, 1950, p. 433-451.
(12) G. Yasuzumi et H. Ishida, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 621-632,

(*Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences. Moulin de la Housse*, B. P. n° 347, *Reims, Marne.*)

HISTOLOGIE. — *Existence d'un tissu conjonctif de type cartilagineux chez certains Insectes Orthoptères.* Note (*) de MM. **Roger Martoja** et **Jean-Marie Bassot**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le tissu conjonctif des Insectes est, en général, peu développé; les données histologiques ou ultrastructurales récentes sont encore rares, et ne concernent souvent que des enveloppes lamellaires ou fibreuses [(1) à (11)]. Il existe cependant, chez les Orthoptères, des accumulations importantes de conjonctif, notamment dans l'axe des dents du gésier ou dans la valvule proctodéale, où le tissu, quoique épais, reste d'un type lâche. Or, chez certaines espèces, nous avons reconnu un conjonctif particulier, formant une couche dure et compacte, d'une structure évoquant celle du cartilage, et dont la description fait l'objet de la présente Note.

Chez l'imago sexuellement mûr de *Locusta migratoria*, la partie antérieure du canal éjaculateur comprend deux tissus : d'une part, un épithélium très haut, dont certains caractères cytologiques ont été décrits récemment (12); d'autre part, un épais manchon cylindrique qui sertit l'épithélium (*fig.* 1), et dont l'épaisseur est de 50 à 75 μ, la longueur de 2 mm. Au microscope photonique, ce manchon apparaît constitué d'une substance « fondamentale » ou « interstitielle » abondante, dense, perforée de capsules contenant chacune une cellule (*fig.* 2). La substance interstitielle a un aspect homogène. Elle est fortement cyanophile, colorable par l'acide periodique-Schiff et par le bleu alcian (mucopolysaccharides acides). Mais elle ne présente qu'une métachromasie faible ou nulle. Dans le cas

Explication des Planches.

Planche I.

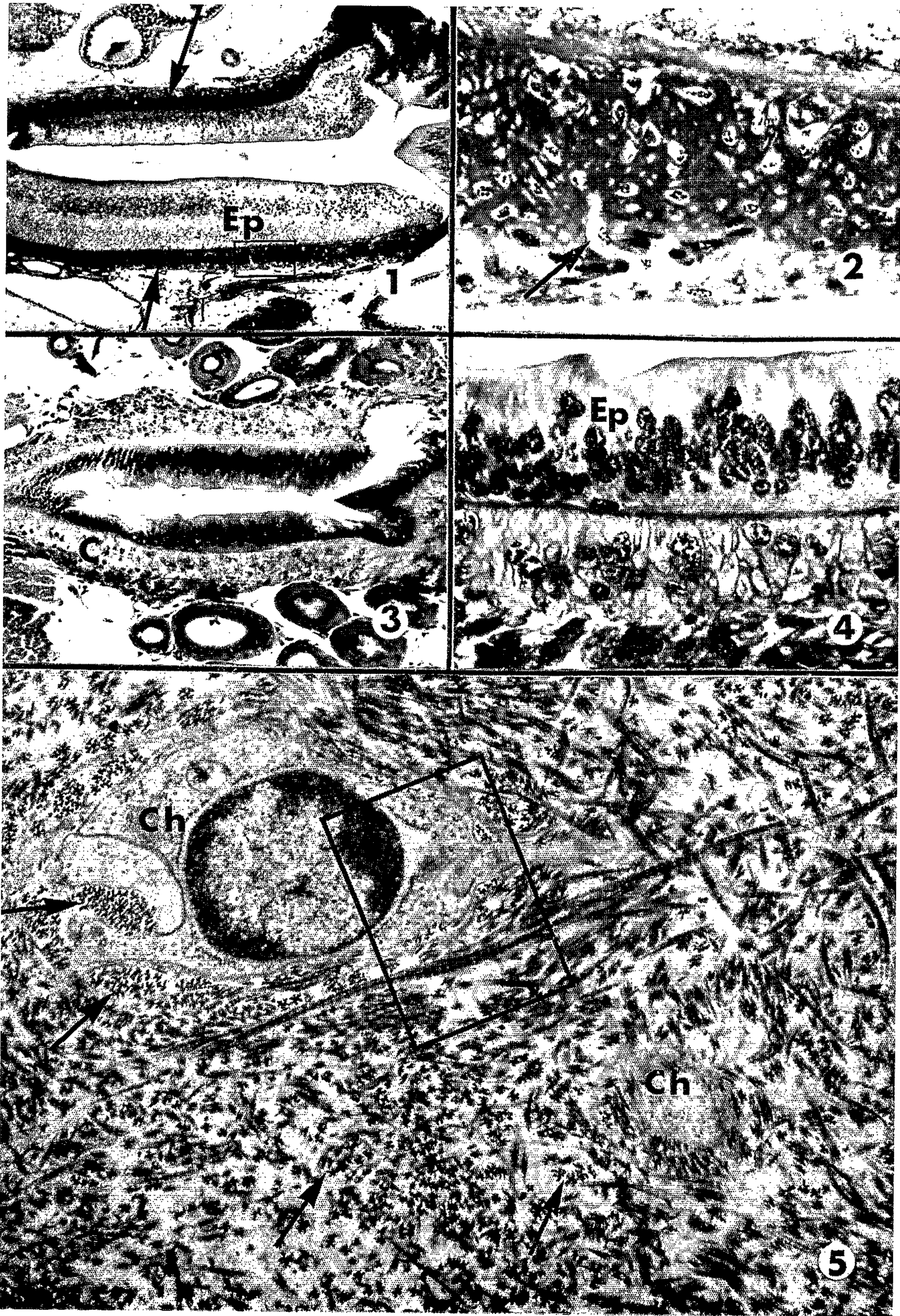
Fig. 1. — Coupe longitudinale de la moitié antérieure du canal éjaculateur de *Locusta migratoria* (Azan, 50 diamètres). A la périphérie de l'épithélium *Ép*, cartilage (flèches). Le cadre indique les limites de la micrographie suivante.

Fig. 2. — Détail de la préparation précédente, au niveau du cartilage (400 diamètres). Nombreuses capsules perforant la substance fondamentale bien développée. *En bas* (flèche), pénétration d'une trachée dans le tissu.

Fig. 3. — Coupe longitudinale de la moitié antérieure du canal éjaculateur d'*Euthystira brachyptera* (bleu alcian, hématoxyline de Groat, orangé G molybdique, 140 diamètres). Grande épaisseur du manchon cartilagineux C.

Fig. 4. — Détail de la préparation précédente (800 diamètres). Sous l'épithélium *Ép*, le cartilage comporte une substance interstitielle peu développée.

Fig. 5. — Aspect, au microscope électronique, du cartilage de *Locusta* (glutaraldéhyde et tétroxyde d'osmium, araldite, contraste modifié à l'uranium et au plomb, 25 000 diamètres). Des parties de deux chondrocytes *CR* sont visibles. Dans la substance fondamentale, fibres de collagène *C*, et éléments étoilés (flèches). Le cadre indique les limites de la micrographie suivante.


Ep
1
2
C
3
Ep
4
Ch
Ch
5

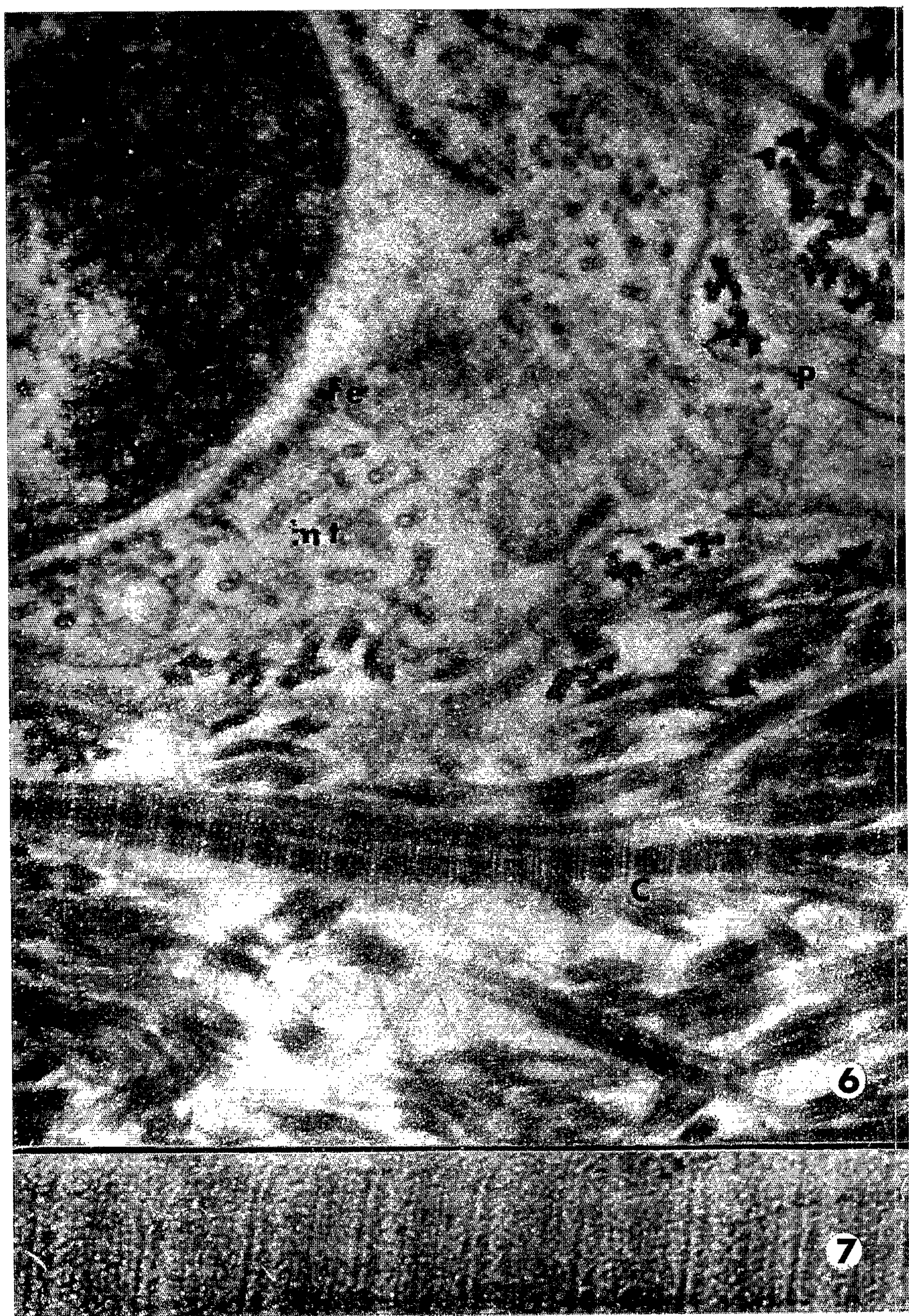

fe
mt
P
C
6
7

Planche II.

Fig. 6. — Détail de la micrographie précédente (120 000 diamètres). Le feuillet externe *Fe* de l'enveloppe nucléaire est assez décollé du feuillet interne. Le cytoplasme est, ici, riche en microtubules *Mt*. Des éléments étoilés de la substance fondamentale sont situés contre la membrane plasmatique *P*. *C*, fibre de collagène.

Fig. 7. — Aspect d'une fibre de collagène à haute résolution (glutaraldéhyde et tétroxyde d'osmium, contraste modifié à l'uranium, 300 000 diamètres).

d'animaux injectés au radiosulfate de sodium, elle incorpore sélectivement l'ion $^{35}SO_4$. Les réactions de détection des éléments minéraux, en particulier du calcium, donnent des résultats négatifs. Il n'existe pas non plus d'aminoacides phénoliques ou sulfhydrilés, et la coloration par la fuchsine-paraldéhyde, même après oxydation, reste négative. Les « chondrocytes » ont tous le même aspect, sont riches en ribonucléines pyroninophiles et contiennent du glycogène. A la périphérie du manchon, le tissu est moins compact et passe à un conjonctif banal. Au microscope électronique, deux sortes d'éléments figurés peuvent être reconnus dans la substance interstitielle (*fig.* 5 et 6).

Il s'agit d'abord de longues fibres collagènes, présentant une alternance de bandes sombres et claires, disposées suivant des séquences régulièrement répétées, tous les 630 Å environ (*fig.* 7). Chaque séquence comprend une paire de bandes sombres principales, puis un groupe de six ou sept bandes sombres secondaires régulièrement espacées, enfin une bande claire assez large qui confère une dissymétrie à la séquence. Un second type d'élément est représenté par des corps étoilés sans structure périodique, plus nombreux que les fibres collagènes entre lesquelles ils sont irrégulièrement disposés. La forme des chondrocytes est globuleuse ou aplatie, avec parfois d'assez longs prolongements. Dans les noyaux sphériques, la chromatine dense est en position périphérique. Chez les jeunes imago, l'ergastoplasme est abondant et l'appareil de Golgi bien développé. Le produit qui existe dans les citernes du réticulum endoplasmique ou dans les vésicules prenant origine autour de l'appareil de Golgi, est amorphe et ne présente jamais de striation périodique. Chez les individus âgés, il existe des corps d'inclusion très denses aux électrons, hétérogènes, et dont certains constituants ont une structure périodique différente de celle du collagène. Ces corps semblent provenir d'une transformation mitochondriale, et peuvent représenter des images de dégénérescence.

Ces données conduisent donc à interpréter le manchon périphérique du canal éjaculateur de *Locusta* comme un cartilage, ce tissu étant, d'après Chèvremont ([13]), « essentiellement formé de cellules d'un seul type, arrondies et dépourvues de prolongements, en général incluses dans des logettes d'une substance fondamentale solide, riche en acide chondroïtine-sulfurique ». Comme le cartilage des autres Invertébrés ([14]), celui du Criquet possède, dans sa substance interstitielle, un lacis de

fibres collagènes, ainsi que des chondromucoïdes dont les polysaccharides pourraient appartenir au groupe des chondroïtine-sulfuriques, ou bien représenter un polyglucose-sulfate ([15]). Les chondrocytes également paraissent proches de ceux des Vertébrés, malgré les prolongements dont ils sont parfois munis, et que seule la microscopie électronique permet de déceler. Bien que ce cartilage ne soit pas minéralisé, sa résistance est importante et sa dureté se manifeste à la dissection.

Le manchon cartilagineux n'existe qu'au stade imaginal. Les larves ne possèdent, dans cette région, que des cellules mésenchymateuses et quelques fibres collagènes. C'est à la fin du dernier stade larvaire, lors de l'accroissement des voies génitales, que commence la sécrétion de la substance interstitielle. A la mue imaginale, le cartilage a déjà un aspect proche de celui de l'imago sexuellement mûr. Par ailleurs, ce tissu n'est réalisé que chez les mâles : l'examen des conduits génitaux femelles ne révèle, à aucun stade, de formation comparable.

La présence de cartilage dans le canal éjaculateur de *Locusta* ne représente pas une exception parmi les Orthoptères; mais le développement de ce tissu varie suivant les genres. Chez les Acridiens, l'épithélium du conduit est toujours renforcé extérieurement par un épais conjonctif, dont la compacité est plus ou moins grande. *Acrotylus insubricus* ne possède qu'un manchon relativement mince, dont les fibres restent assez bien individualisées. Dans d'autres espèces (*Tetrix tenuicornis*, *Euthystira brachyptera*), le manchon est épais (*fig.* 3) et régulièrement perforé par des capsules; la substance interstitielle est encore peu abondante (*fig.* 4) et le tissu rappelle un cartilage embryonnaire de Vertébré. Enfin, chez *Omocestus ventralis* ou chez les Acridiens de grande taille (*Anacridium ægyptium*, *Phymateus cinctus*), la substance fondamentale est plus compacte; le tissu se rapproche alors d'un cartilage « hyalin », au moins dans sa région centrale. Dans les neuf genres d'Ensifères que nous avons examinés (*Gryllus*, *Gryllotalpa*, *Decticus*, *Leptophyes*, *Tettigonia*, *Conocephalus*, *Phaneroptera*, *Ephippiger*, *Tachycines*), aucune couche de type cartilagineux n'est réalisée. Cette absence de cartilage est sans doute en relation avec une structure très différente du canal éjaculateur; l'enveloppe du conduit étant plus riche en fibres musculaires qu'en éléments conjonctifs.

Seuls les Cælifères de sexe mâle possèdent donc, dans leurs voies génitales, des tissus cartilagineux d'aspects morphologiques assez variés. Même dans les cas où la substance fondamentale est développée, certains caractères qui sont bien marqués dans les cartilages des Vertébrés, n'apparaissent pas encore (affinité pour la fuchsine-paraldéhyde, métachromasie), ou le font avec moins d'intensité (réactions des mucopolysaccharides acides). Ces différences, dont certaines ont été reconnues à propos du cartilage de la Limule ([16]), pourraient être en rapport avec un développement encore restreint de la substance interstitielle, et avec une teneur encore faible en chondromucoïdes, substances jouant un rôle

important dans des processus métaboliques [minéralisation ([17])] rarement mis en jeu dans les cartilages des Invertébrés. Quoi qu'il en soit, ces observations complètent la liste assez brève des exemples de cartilages d'Invertébrés [([16]), ([18])], en y incorporant un sous-ordre d'Insectes.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

([1]) B. BACETTI, *Redia*, 40, 1955, p. 197-212.
([2]) B. BACETTI, *Redia*, 40, 1955, p. 269-279.
([3]) B. BACETTI, *Redia*, 41, 1956, p. 75-104.
([4]) B. BACETTI, *Redia*, 46, 1961, p. 1-7.
([5]) B. BACETTI, *Atti Acad. Sc., Cl. Sc. fis., mat. e nat.*, 95, 1961, p. 343-350.
([6]) D. E. ASHHURST, *Quart. J. Micr. Sc.*, 100, 1959, p. 401-412.
([7]) D. E. ASHHURST, *Quart. J. Micr. Sc.*, 102, 1961, p. 455-461.
([8]) D. E. ASHHURST et A. G. RICHARDS, *J. Morphol.*, 114, 1964, p. 225-236.
([9]) D. E. ASHHURST et A. G. RICHARDS, *J. Morphol.*, 114, 1964, p. 237-246.
([10]) A. HESS, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 731-742.
([11]) D. S. SMITH et V. B. WIGGLESWORTH, *Nature*, 183, 1958, p. 127-128.
([12]) J. M. BASSOT et R. MARTOJA, *J. Microscopie*, 4, 1965, p. 87-90.
([13]) M. CHÈVREMONT, *Cytologie et histologie*, 1956, Desoer, Liège.
([14]) M. B. MATTHEWS, J. DUH et P. PERSON, *Nature*, 193, 1962, p. 378.
([15]) J. W. LASH et M. W. WHITEHOUSE, *Biochem. J.*, 74, 1960, p. 351.
([16]) P. PERSON et D. E. PHILPOTT, *Ann. New York Acad. Sc.*, 109, 1963, p. 113-126.
([17]) K. S. DODGSON, *Coll. Biochimie du Soufre*, Roscoff, 1956, p. 123-134, C. N. R. S., Paris.
([18]) M. GABE et M. PRENANT, *C. R. Ass. Anat.*, 1955, p. 533-537.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
12, rue Cuvier, Paris, 5e
et Institut Océanographique,
195, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Persistance, chez la larve âgée d'Amphibien Anoure, de l'action attractive des organes mésodermiques dorsaux envers les cellules germinales.* Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les cellules germinales situées dans un massif endodermique jeune implanté dans la cavité générale d'une larve âgée subissent une migration anticipée en direction des organes mésodermiques dorsaux du porte-greffe.

La mise en évidence, dans les organes dorsaux du jeune embryon d'Amphibien Anoure, d'une substance diffusible responsable de la migration des cellules germinales ([1]) nous a conduit à nous demander si cette migration est limitée, dans le temps, par des facteurs autres que la vitesse de déplacement des cellules germinales. Ainsi avons-nous voulu savoir si la migration des cellules germinales s'arrête par épuisement ou disparition de la substance diffusible d'origine dorsale. Pour cela, nous avons mis expérimentalement en contact, d'une part les organes mésodermiques dorsaux (corde dorsale, myotomes, uretères primaires) d'une larve âgée (bien après l'édification de l'ébauche génitale) et, d'autre part, un massif endodermique jeune, dans lequel les cellules germinales sont encore quiescentes. Si les cellules germinales émigrent, c'est que la substance diffusible est encore présente, à cet âge avancé dans les organes dorsaux de la larve. On devrait, dans ce cas admettre que la cessation de la migration des cellules germinales, dans l'embryon normal, est due à des facteurs extérieurs aux organes dorsaux eux-mêmes, ou au fait que les cellules compétentes ont effectué la totalité de leur migration. En effet, rien ne permet de penser que, dans l'embryon normal, la totalité des cellules germinales subit l'émigration hors du massif endodermique. Il est fréquent, au contraire, de rencontrer des cellules germinales ectopiques, situées dans la paroi dorsale de l'intestin postérieur.

Technique expérimentale. — La greffe d'organes dorsaux de la larve âgée sur un jeune embryon s'est révélée impossible, par suite du volume de ces organes, beaucoup trop important par rapport au volume de l'embryon. Aussi avons-nous pratiqué l'expérience en sens inverse, et greffé le massif endoblastique d'un jeune embryon dans la cavité générale d'une larve âgée. Dans ce cas, on ne dispose que d'un volume réduit pour implanter le greffon, ce qui nous a contraint à pratiquer l'ablation de la masse intestinale de la larve.

L'opération est pratiquée en deux temps sur des embryons et larves de Crapaud commun *Bufo bufo* L.

a. La larve porte-greffe, choisie au stade IV_3 ([2]), est anesthésiée par immersion dans une solution à 3 $^0/_{00}$ de « MS 222 » ([3]). Une incision médio-ventrale de l'ectoderme, des champs musculaires et de la splanchnopleure, effectuée de la région cardiaque à l'anus, donne accès à la cavité générale.

La masse intestinale est dégagée des brides mésentériques et sectionnée, d'une part au niveau du duodénum, et d'autre part, dans la région postérieure du rectum. Elle est ensuite extirpée de la cavité générale. La larve est laissée en attente dans le liquide physiologique.

b. D'autre part, après incision médio-ventrale de l'ectoderme d'une jeune neurula au stade II_{10} [2], on prélève le massif endoblastique sous-archentérique contenant les cellules germinales.

Ce massif est enfin introduit dans la cavité générale du porte-greffe (larve âgée) par l'incision ventrale pratiquée sur celui-ci. Le rapprochement des lèvres de cette plaie, joint à l'abondante sécrétion épidermique de mucus, procure une obturation suffisante de la blessure, laquelle ne cicatrise que dans quelques cas exceptionnels.

Les animaux d'expériences sont fixés 2, 4 et 8 jours après l'opération, en même temps que des embryons témoins (de même âge que les embryons ayant fourni le greffon endoblastique).

Résultats. — Dès le 2e jour suivant la mise en place du greffon, quelques cellules germinales sont retrouvées, incluses dans celui-ci, mais à proximité immédiate de la musculature axiale de la larve porte-greffe. La cavité générale est occupée par le foie, le pancréas (tous deux d'aspect normal) et le greffon. Celui-ci est constitué par une masse de cellules endodermiques sans différenciation particulière. Le greffon possède un aspect identique à celui du massif endoblastique des embryons normaux de même âge. Il est appuyé latéralement à la musculature axiale du porte-greffe. C'est dans cette région de contact que sont observées les cellules germinales, en nombre variable (de 12 à 18). Ces cellules possèdent leur aspect différencié typique : gros noyau clair, nombreux grains de pigment. Leur situation a varié depuis l'implantation du greffon. En effet, au moment de la neurulation, les cellules germinales sont situées, chez le Crapaud commun, au centre du massif endoblastique vitellin [4]. Or, elles sont désormais retrouvées dans la région externe de ce massif. Il n'est donc pas douteux qu'elles ont subi une migration intra-endodermique en direction des organes mésodermiques dorsaux du porte-greffe.

Le 4e jour après l'opération, la morphologie de la larve et du greffon reste inchangée; on n'observe dans celui-ci qu'une tendance à la dissociation des nombreuses cellules qui le composent. Le nombre des cellules germinales observées au contact des organes dorsaux du porte-greffe est plus important (de 15 à 20). Chez les embryons témoins (stade III_7), quelques cellules germinales, peu nombreuses, sont observées au voisinage de la lumière archentérique. Elles sont en cours de migration en direction dorsale.

Le 8e jour suivant l'opération, la plupart des larves sont mortes. Chez les trois larves survivantes, l'aspect du greffon et des cellules germinales ne diffère pas de celui observé au 4e jour. Chez les embryons témoins, la

totalité des cellules germinales (20 à 25) a quitté le massif endoblastique et colonisé les crêtes génitales.

Conclusions. — Le pouvoir attractif des organes mésodermiques dorsaux envers les cellules germinales persiste donc chez la larve âgée du Crapaud commun. Chez l'embryon normal, la restriction dans le temps de la durée de la migration des cellules germinales n'est pas due à la perte par les organes dorsaux de ce pouvoir attractif. Il est plus vraisemblable de penser que la migration des cellules germinales s'arrête par épuisement des récepteurs : c'est-à-dire lorsque *toutes* les cellules germinales ont répondu à l'attraction émanant des organes mésodermiques dorsaux (5).

Nos expériences fournissent, en outre, des résultats intéressant le déterminisme du début de la migration des cellules germinales. En effet, chez l'embryon normal, ces cellules ne sont situées dans la région marginale de l'endoderme que 5 *ou* 6 *jours* après le stade II_{10}. Or, dans les greffons expérimentaux elles acquièrent une situation comparable dès le 2e jour après ce stade. On constate ainsi un notable raccourcissement de la durée de la migration. Le contact entre le massif endodermique et des organes dorsaux âgés semble donc avoir pour conséquence, soit, une augmentation de la vitesse de migration des cellules germinales, soit, plus vraisemblablement, une mobilisation anticipée de ces cellules. Deux hypothèses explicatives peuvent être fournies. Ou bien le greffon endoblastique serait soumis à une action attractive plus puissante émanée des organes dorsaux du porte-greffe puisqu'on peut supposer que la masse plus importante de ceux-ci entraîne l'élaboration d'une quantité plus grande de la substance diffusible attractive. Ainsi les cellules germinales seraient attirées dès l'implantation du greffon alors que, dans le cas normal, l'attraction serait plus tardive, seulement quand le taux de concentration de la substance diffusible, issue d'organes dorsaux jeunes, aurait été suffisant pour déclencher leur migration.

Ou bien, les cellules germinales placées dans un milieu nouveau et plus favorable que dans le jeune embryon (conditions d'hydratation ou de salinité ?) seraient immédiatement aptes à émigrer en direction des organes mésodermiques dorsaux.

Des recherches ultérieures sont nécessaires afin de savoir si la migration anticipée des cellules germinales est due à la puissance accrue des facteurs attractifs, ou à l'acquisition précoce de la faculté de ces cellules à émigrer.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) J.-D. Gipouloux, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3844.
(2) R. Cambar et J.-D. Gipouloux, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 90, 1956, p. 198-217.
(3) Donné par les Laboratoires Sandoz.
(4) A. W. Blackler, *J. Embr. exper. Morphol.*, 6, 1958, p. 491-503.
(5) Les cellules germinales ectopiques devraient alors être considérées comme « retardataires » et auraient été empêchées d'émigrer hors de l'endoderme par la fermeture du mésentère dorsal.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

PHYSIOLOGIE. — *Intervention des globulines dans l'immunité tissulaire.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La formation des facteurs de restauration exige des échanges de molécules entre la zone lésée et la zone intacte du même tissu. Le transport de ces molécules est réalisé par adsorption sur les globulines.

Dans l'immunité tissulaire (1), la formation des facteurs nécessaires à la restauration d'une lésion résulte des échanges réciproques de molécules, à l'intérieur du même tissu, entre ce tissu et la zone lésée. Les globulines sont l'agent de ce transport.

1. Très rapidement après un traumatisme local (plaie, brûlure expérimentale ou radiolésion cutanée), le taux des composés du désoxyribose présente une augmentation dans la lésion et dans le sang : c'est la conséquence bien connue de la lyse cellulaire. Mais il est remarquable qu'une augmentation comparable apparaisse après quelques heures (20 à 40 h) dans tout l'ensemble, resté intact du même tissu. Ce dernier se trouve donc en pleine activité synthétique. Cette activité est en corrélation avec la présence de la lésion puisque, dès la fin de la cicatrisation, le désoxyribose retrouve partout sa valeur initiale. La lésion exerce ainsi une action à distance par ses déchets de lyse, ce qui implique leur transport par la circulation sanguine. Ce transport aboutit au tissu homologue, par suite de l'empreinte initiale de la désoxyribonucléase présente dans la lésion.

Le sang transporte également les produits qui résultent de cette activité cellulaire et qui se comportent comme facteurs de restauration. Par suite, ce sérum devient curatif et permet le traitement d'un autre animal. Il en résulte que le sang effectue à la fois le transport des déchets de lyse vers le tissu normal et le transport vers la lésion, des facteurs de restauration qui viennent d'être synthétisés.

2. Le sérum conserve toute son efficacité, quand il est purifié par précipitation, à basse température, par le sulfate d'ammonium à demi-saturation, ce qui démontre que les facteurs de restauration sont transportés par les globulines. Puisque l'animal n'a subi aucune préparation particulière, la combinaison avec les globulines correspond à une simple adsorption. Dans cette intervention des globulines, l'immunité tissulaire se différencie de l'immunité humorale : *a.* par la nature des molécules transportées. Il s'agit ici du transport de molécules constitutives de l'organisme, tandis que l'immunité humorale s'oppose à des molécules étrangères, un venin par exemple; *b.* par la destination du transport. Ici, il s'agit d'un simple transit momentané entre deux zones d'un même tissu. Au contraire, la combinaison du venin avec son anticorps constitue une captation définitive.

3. Cette adsorption exige qu'un intervalle de temps sépare les deux lésions nécessaires à la libération des facteurs de restauration. La première de ces lésions fait apparaître les produits de lyse et stimule la synthèse. La deuxième — celle qui libère les facteurs — doit intervenir à la fin seulement de la période de lyse. Au cas contraire, l'afflux simultané des produits de lyse et de synthèse entraîne le déplacement réciproque de leur adsorption et, par suite, l'inefficacité du sérum.

(*) Séance du 4 octobre 1965.
(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5899.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie physique,*
26, *rue d'Ulm, Paris,* 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Localisation de la Δ-5.3-β-hydroxystéroïdo-déshydrogénase dans le placenta de Minioptère (Chiroptère) au cours de la gestation.* Note (*) de MM. **Étienne Fonda** et **Antoine Peyre**, présentée par M. Robert Courrier.

Une Δ-5.3-β-stéroïdo-déshydrogénase a été mise en évidence dans les formations placentaires du Minioptère. La répartition semble confirmer la dissociation fonctionnelle du placenta vrai et des disques placentaires dans la production éventuelle de stéroïdes au cours de la gestation.

La localisation histochimique de la Δ-5.3-β-stéroïdo-déshydrogénase (Δ-5.3-β.o-*l* DH) a été précisée d'une part dans les glandes endocrines des Mammifères [(1) à (4)] et d'autre part dans le syncitiotrophoblaste du placenta [(4), (7)]. Cette enzyme est importante dans la synthèse des hormones stéroïdes.

Nous avons utilisé la technique de Wattenberg (6), modifiée selon Levy, Deane et Rubin (7). Les formations placentaires sont isolées de l'utérus, des coupes de tissus frais effectuées au Cryostat sont mises en incubation pendant 1 à 3 h dans un milieu contenant la déhydroépiandrostérone (DHA), le NAD (nicotamide-adénine-dinucléotide) et un sel de tétrazolium (Nitro-BT). Des coupes témoins sont incubées dans un milieu dépourvu de DHA. Les coupes de placenta sont comparées à des coupes de surrénales de femelle gravide (Minioptère) traitées de façon identique dans un milieu avec ou sans DHA.

Le placenta de Minioptère comprend une formation centrale ou « placenta vrai » de structure classique à laquelle sont annexées de part et d'autre deux organes réniformes ou « disques placentaires » (8). Ces disques au cours de la gestation acquièrent un développement considérable et finissent par former la presque totalité de la calotte placentaire. L'organisation du disque est complexe; on distingue en regard de la paroi utérine, une zone hilaire de plus en plus hypertrophiée que coiffent une zone moyenne et une partie périphérique. Les stades évolutifs du placenta sont précisés par rapport à la taille des embryons.

Les résultats de la détection de la Δ-5.3-β-stéroïdo-déshydrogénase au cours de la gestation sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I.

	Disques placentaires.			Placenta vrai.
Taille des embryons.	Hile.	Zone moyenne.	Zone périphérique.	Syncitiotrophoblaste.
Stade 12 mm	o	++	(+)	+++
» 18 »	(+)	+++	++	++
» 23 »	+++	+++	++	o
» 28 » (pré-partum)	+++	+++	++	o

Les précipités de mono- et diformazan sont très abondants dans les trois zones du disque placentaire pendant la deuxième moitié de la gestation, alors que le syncitiotrophoblaste, riche en granules au début, ne révèle plus d'activité enzymatique. On notera que dans ce placenta vrai dont la structure est identique à celle des placentas des Chiroptères et autres Mammifères, la localisation de l'enzyme se situe aussi dans le syncitiotrophoblaste [4].

Ce résultat montre le rôle supplétif des disques vis-à-vis du placenta vrai; il semble que le stade correspondant à l'embryon de 18 mm constitue une phase critique à partir de laquelle va s'effectuer le relais d'activité entre ces deux formations.

Cette étude histochimique suggère que placenta vrai et disques placentaires jouent à des stades différents un rôle dans la production de stéroïdes au cours de la gestation. L'analyse biochimique permettra de préciser la nature de ces hormones et leur importance dans la régulation de la gravidité.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) L. Arvy, *Histoenzymologie des glandes endocrines*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(2) B. Goldberg, G. E. Jones et D. A. Turner, *Amer. J. Obstet. Gynec.*, 86, 1963, p. 349.

(3) A. H. Baillie, H. D. Cameron, K. Griffiths et D. M. Hart, *J. Endocr.*, 31, 1965, p. 227.

(4) A. H. Baillie et K. Griffiths, *J. Endocr.*, 31, 1965, p. 207.

(5) B. L. Lobel, H. H. W. Deane et S. L. Romney, *Amer. J. Obstet. Gynec.*, 83, 1962, p. 295.

(6) L. W. Wattenberg, *J. Histochem. Cytochem.*, 6, 1959, p. 225.

(7) H. Levy, H. W. Deane et B. L. Rubin, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 932.

(8) A. Peyre et E. Fonda, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4138.

(*Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, route de Limoges, Poitiers, Vienne.*)

BIOLOGIE. — *La respiration larvaire chez* Drosophila melanogaster. *Consommation d'oxygène au cours de la croissance.* Note (*) de M. **Jacques Fourche**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les données concernant la respiration larvaire de la Drosophile restent actuellement imprécises et contradictoires. D'après Nyst ([1]), la respiration présenterait deux pics importants entre la première mue larvaire et la pupaison; l'un se trouverait quelques heures avant la deuxième mue tandis que l'autre interviendrait peu de temps avant la formation du puparium. Notons que les résultats de cet auteur sont peu précis; leur interprétation est rendue délicate par l'introduction de facteurs correctifs relativement arbitraires.

D'après Chen ([2]), au contraire, l'intensité respiratoire croît de façon parallèle à la croissance pondérale de l'animal. Mais ces mesures, effectuées à l'aide d'un respiromètre capillaire, portent sur quatre points seulement du développement larvaire. La réalisation d'un respiromètre enregistreur approprié ([3]) devait me permettre de reprendre cette question pour tenter de lui apporter une solution définitive.

Matériel et méthode. — Les Drosophiles utilisées appartiennent à la souche *Sauvage Algérie* et sont élevées sur milieu stérile ([4]). En raison des propriétés réductrices de ce milieu, il n'est pas possible de l'introduire dans les cellules du respiromètre pour mesurer, de façon continue, la respiration des larves qui s'y développeraient. Des mesures successives doivent donc être envisagées.

De nombreux imagos, âgés de 5 jours, sont placés pendant 15 mn en présence de lames couvertes de milieu, sur lesquelles ils déposent leurs œufs. Ceux-ci sont immédiatement repiqués par lots de 25 dans des tubes d'élevage. Les larves dont l'âge est ainsi parfaitement connu sont respectivement prélevées 36, 48, 60, 72, 84, 96 et 108 h après le moment de la ponte. Chaque lot de larves de même âge permet un ensemble de mesures.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un respiromètre électrolytique automatique ([3]). Les variations de pression à l'intérieur de la chambre de respiration y commandent directement la fourniture d'un courant qui produit l'oxygène par électrolyse. Ces variations de pression sont détectées par l'intermédiaire d'un dispositif électrique qui vient périodiquement interroger chacune des cellules.

Les cellules subissent ici quatre interrogations par minute. Les courants d'électrolyse sont fournis par périodes de 12 s consécutives sous des intensités réglées entre 20 et 90 μA suivant la taille des larves. La température est de 25°C.

A l'intérieur de la cellule, les larves sont enfermées dans une petite cage faite d'un tube en « plexiglas » fermé à son extrémité par un fin treillis de « nylon ». Ce tube contient un bloc de gélose à 1,5 %, dépourvue d'ingrédients nutritifs.

Pour que les consommations d'oxygène soient mesurées avec une précision satisfaisante, il est nécessaire d'introduire, dans la cellule du respiromètre, un nombre de larves différent selon leur âge. Pour des larves de 36 h, il faut 10 individus; pour des larves de 48 h, 3 individus. Deux larves de 60 h sont nécessaires et une seule à partir de 72 h. En outre, chaque mesure a été répétée un certain nombre de fois de sorte que la détermination d'une valeur moyenne est obtenue à partir de plusieurs individus. (Nombre d'individus par cellule × nombre de répétitions, *voir* légende la figure 1.) Les nombres obtenus sont finalement traduits en consommation moyenne par larve et par heure.

Pour des raisons pratiques, la période de mesure commence chaque fois 1 h après que les animaux ont été prélevés hors de leur milieu d'élevage. Il en résulte que la respiration mesurée est celle d'animaux d'âges croissants, placés au jeûne depuis en moyenne 1 h 30 mn. La mesure elle-même dure 1 h. Les animaux sont pesés à la fin de l'expérience.

Résultats. — J'ai porté au départ des courbes deux points correspondant, l'un à la respiration des œufs telle que je l'ai mesurée dans un travail antérieur ([5]) et l'autre à une valeur moyenne du poids de ces œufs.

Le poids augmente tout au long de la vie larvaire pour atteindre un maximum 96 h après la ponte. Il décroît légèrement ensuite, lorsque la larve cesse de s'alimenter, quelques heures avant la pupaison.

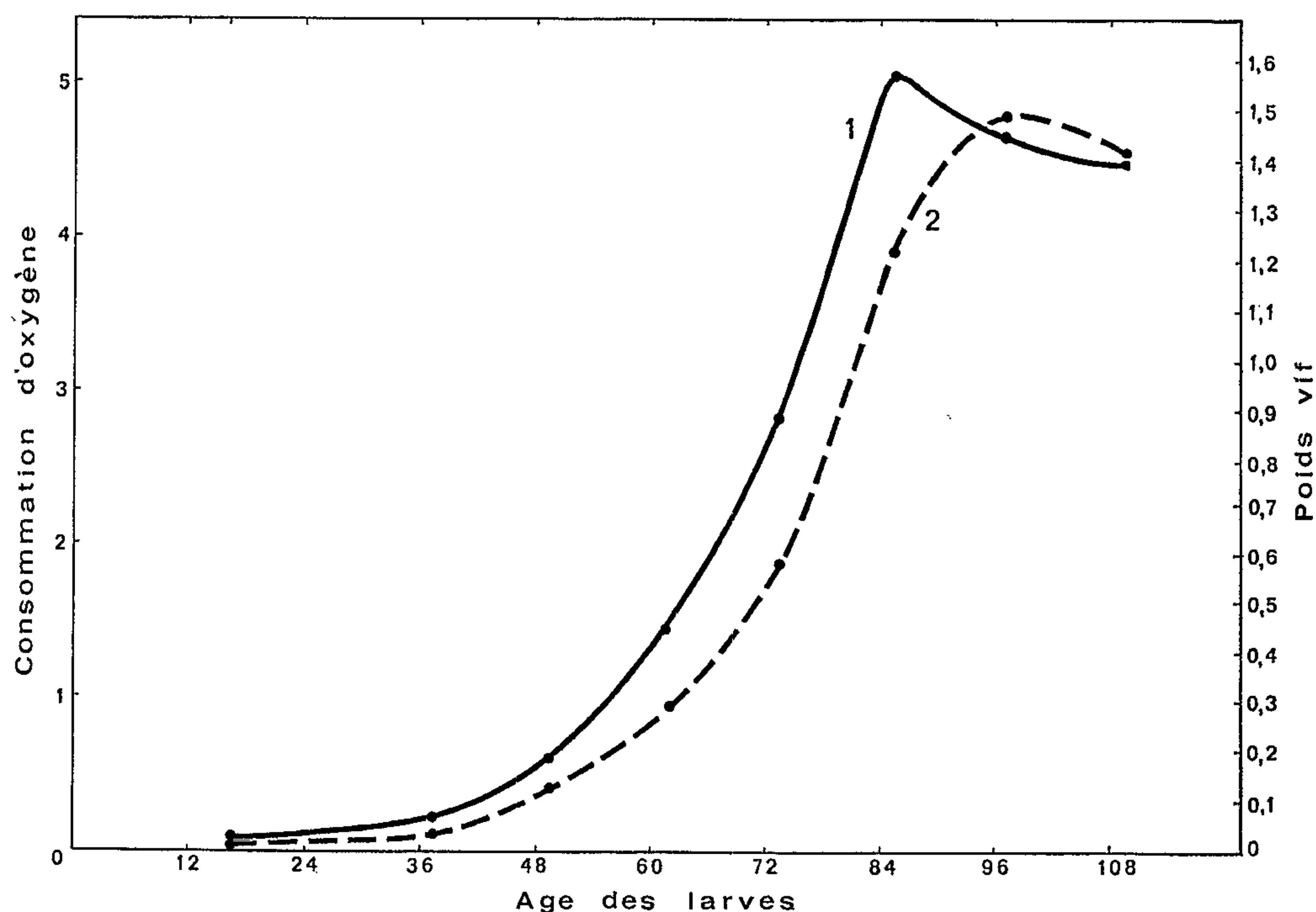


Fig. 1. — Évolution du poids et de la consommation d'oxygène au cours du développement larvaire. L'âge des larves est exprimé en heures à partir du moment où l'œuf est déposé.

1. Consommation d'oxygène en microlitres par larve et par heure.
2. Poids vif en milligrammes.

Nombre de larves utilisées : âgées de 36 h, 10; 48 h, 24; 60 h, 16; 72 h et au-delà, 8.

La respiration croît également de façon régulière et passe par un sommet situé environ 84 h après la ponte. Les courbes de poids et de respiration (*fig.* 1) suivent donc des tracés parfaitement comparables; ce résultat est en accord avec les observations de Chen et contraire aux conclusions de Nyst.

Notons cependant que l'obligation de grouper les animaux jeunes d'une part, le caractère discontinu des mesures effectuées à des intervalles de 12 h d'autre part, ne permettent pas de saisir une influence éventuellement fugitive qui pourrait être exercée par les mues sur la consommation

d'oxygène. Il en résulte en outre que la position du maximum n'est définie qu'à plus ou moins 6 h près.

On verra par ailleurs ([6]) que le jeûne provoque un abaissement du métabolisme respiratoire et l'on est en droit de penser que les valeurs rapportées ici sont légèrement inférieures à la consommation d'oxygène d'animaux placés dans les conditions normales d'élevage.

La figure 2 dresse, en coordonnées logarithmiques, la corrélation entre le poids vif et la consommation d'oxygène. Dans la première partie du graphique, on constate que les points se disposent selon une droite. Dans

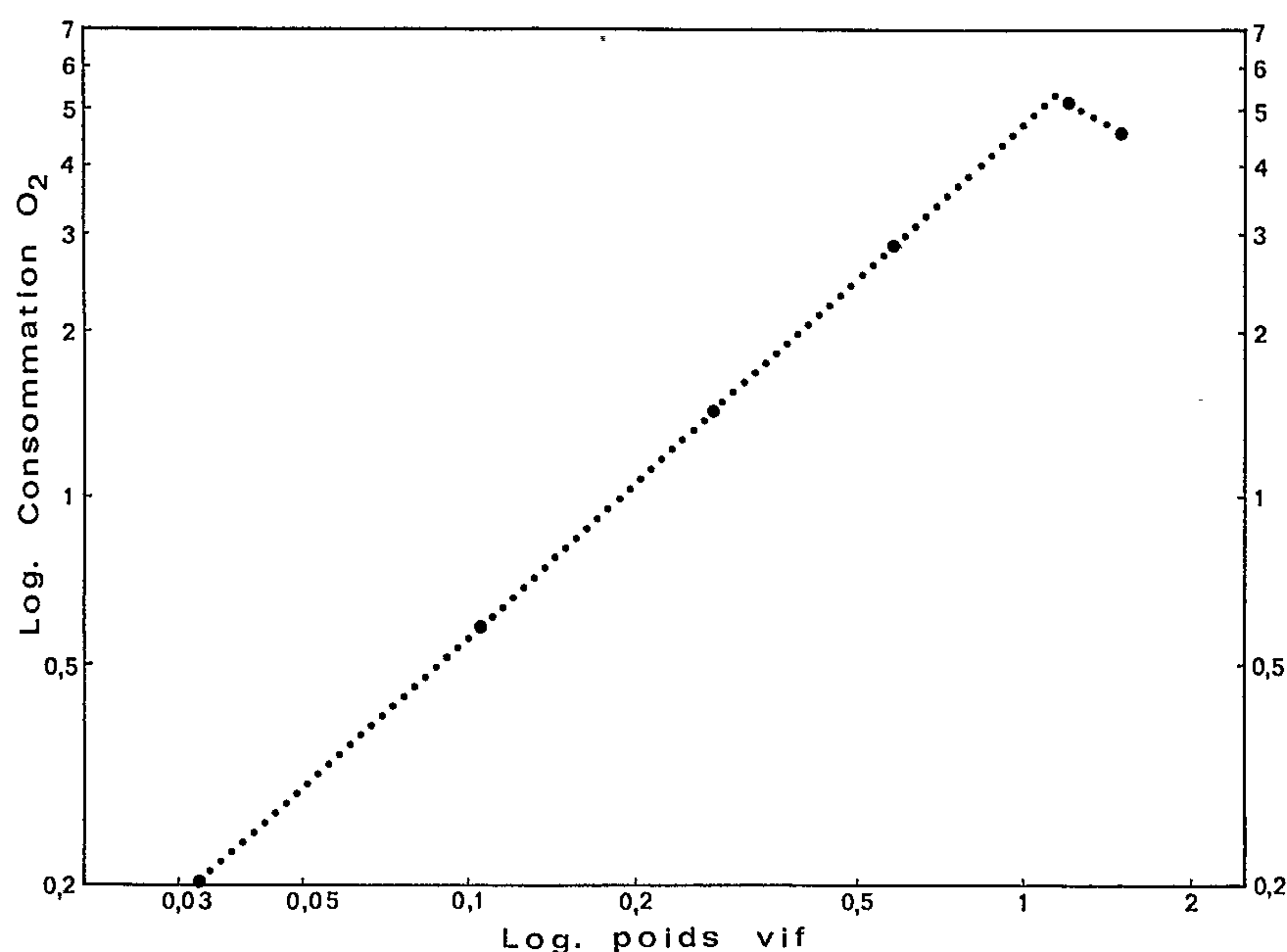


Fig. 2.
Relation entre la respiration et le poids vif en coordonnées logarithmiques.

la portion terminale, au contraire, une discontinuité intervient. Ce résultat n'est pas sans rappeler les observations de Nigon et Daillie ([7]) qui signalent une discontinuité dans la synthèse du DNA intervenant à la fin du développement larvaire.

Conclusions. — 1° Au cours de la plus grande partie de la vie larvaire de la Drosophile, le poids et la consommation d'oxygène ont des évolutions rigoureusement parallèles, ces paramètres étant liés entre eux par une relation allométrique dépourvue d'accident. On notera cependant que la méthode employée ne permet pas de déceler des accidents de faible durée comme ceux qu'on pourrait attendre en rapport avec l'intervention des mues.

2° A la fin de la vie larvaire, 24 h environ avant la pupaison, apparaissent des discontinuités visibles aussi bien au niveau de la synthèse du DNA

qu'à celui de la consommation d'oxygène. On est ainsi conduit à envisager que les phénomènes physiologiques de la métamorphose pourraient se trouver engagés dès ce moment.

(*) Séance du 4 octobre 1965.
(1) R. H. NYST, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 72, 1941, p. 74.
(2) P. S. CHEN, *Z. Vererbungslhere*, 84, 1951, p. 38.
(3) J. FOURCHE, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 98, 1964, p. 475.
(4) J. DAVID, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 89, 1955, p. 347.
(5) J. FOURCHE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1148.
(6) J. FOURCHE, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).
(7) V. NIGON et J. DAILLIE, *Bioch. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 246.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône*).

BIOLOGIE. — *Nouvelles méthode d'induction d'une tolérance à des greffons allogéniques* (1). Note (*) de MM. **Morimasa Sekiguchi, Ekkehard Vaubel, Georges Mathé** et **Jean-Louis Amiel**, présentée par M. Léon Binet.

La restauration, par un greffon de cellules médullaires isogéniques conservées pendant 2 h à 37°C dans une solution de Tyrode, de souris irradiées à dose létale, induit une tolérance immunitaire marquée pour un greffon de peau allogénique; cette tolérance est le résultat de l'action élective de ce type d'agression sur les cellules immunologiquement compétentes, alors qu'il n'affecte pas les cellules souches myélorestauratrices.

Cette méthode peut s'appliquer à des animaux de gros volume en utilisant la moelle autologue.

Dans un précédent travail (2), nous avons observé que la conservation à 37°C pendant 2 h dans du liquide de Tyrode de cellules hémato-poïétiques allogéniques avant leur transfusion chez des animaux irradiés à dose létale, réduit la fréquence du syndrome secondaire sans affecter la restauration myéloïde. L'analyse du phénomène a montré que les cellules immunologiquement compétentes sont extrêmement sensibles à un tel traitement qui en détruit plus de 99 % (3), alors que les cellules souches myélorestauratrices y sont résistantes.

Cette notion peut être appliquée aux greffes allogéniques de tissus : à un sujet A, on retire des cellules de sa propre moelle; celles-ci sont conservées à 37°C pendant 2 h dans du liquide de Tyrode; pendant ce temps, le sujet est irradié à dose létale; après l'irradiation, ses propres cellules lui sont injectées. La présente expérience étant conduite chez la Souris, la moelle autologue peut être remplacée par de la moelle isogénique, ce qui évite le prélèvement *in vivo*.

Matériel et méthodes. — 181 Souris F 1 (DBA/2×Balb/*c*) ($H\text{-}2^d \times H\ 2^d$), âgées de trois mois, sont réparties en trois groupes : A (57 souris), B (54 souris), C (70 souris). Les souris des groupes B et C reçoivent une irradiation totale à la dose de 800 rad (200 kV, 12 mA, 0,5 Al, 0,5 Cu, 50 cm de distance) et, le même jour, une injection intraveineuse de 10^6 cellules médullaires de donneurs isogéniques adultes. Les animaux du groupe B reçoivent des cellules non conservées; les animaux du groupe C des cellules conservées 2 h à 37°C dans du liquide de Tyrode.

Sur tous les animaux, une greffe de peau allogénique de donneurs F 1 (CBA×C 57 Br) ($H\text{-}2^k \times H\text{-}2^k$) adultes est pratiquée selon la technique que nous avons décrite : le greffon est prélevé sur la queue du donneur et posé sur le flanc du receveur. Ces greffes sont faites le jour de l'irradiation dans les groupes B et C.

Le pansement est enlevé au 7e jour, et l'état du greffon est apprécié journellement par deux observateurs indépendants, ignorant le groupe des animaux examinés, le rejet complet du greffon est jugé sur sa complète perte de souplesse et son aspect noirâtre. La durée de la tolérance est comptée du jour de la pose du greffon jusqu'à celui de son rejet complet.

Résultats. — Les tolérances observées dans les groupes A (témoins), B (irradiés et restaurés par 10^6 cellules médullaires fraîches) et C (irradiés et restaurés par 10^6 cellules médullaires conservées) sont résumées au tableau I.

TABLEAU I.

Tolérance à des greffons de peau de donneurs F 1 (CBA × C 57 Br) ($H\text{-}2^k \times H\text{-}2^k$) *chez des receveurs* F 1 (DBA/2 × Balb/c) ($H\text{-}2^d \times H\text{-}2^d$) *témoins* (groupe A), *irradiés à la dose de* 800 rad *et restaurés par* 10^6 *cellules médullaires isogéniques fraîches* (groupe B), *ou conservées* 2 h *à* 37°C *dans du liquide de Tyrode* (groupe C).

	Nombre d'animaux. observés.	Limites extrêmes de la tolérance (jours).	Nombre d'animaux dont la tolérance est supérieure à 25 jours.
Groupe A....................	57	7 — 25	0
» B....................	32	11 — 42	8
» C....................	33	10 —>62	21

Dans les groupes B et C irradiés, des souris sont mortes avant le rejet du greffon de peau allogénique; il est donc impossible de préciser la moyenne et la médiane des tolérances des greffons allogéniques dans ces groupes. On voit cependant que, dans le groupe A (57 souris, moyenne des tolérances : 14,4 jours, médiane des tolérances : 14 jours), aucune souris n'a toléré son greffon allogénique plus de 25 jours.

Dans le groupe B, sur 32 souris dont le greffon a pu être observé soit jusqu'à son rejet complet, soit pendant plus de 25 jours, 8 greffons ont été tolérés plus de 25 jours; la tolérance maximale est de 42 jours.

Dans le groupe C, sur 33 souris observées dans les mêmes conditions, 21 ont toléré leur greffon allogénique plus de 25 jours; la tolérance maximale est supérieure à 62 jours.

La différence entre le nombre de tolérances supérieures à 25 jours dans les groupes B et C est statistiquement significative ($\chi^2 = 9{,}81$ pour 1 dl, S pour $P < 0{,}01$).

Dans le groupe B, sur 54 souris, 31 sont mortes avant le 20e jour après l'irradiation (57,4 %); dans le groupe C, sur 70 souris, 39 sont mortes avant le 20e jour (55,7 %).

L'irradiation totale à dose létale suivie de greffe de cellules médullaires isogéniques induit donc, chez la Souris, une certaine tolérance immu-

nitaire pour un greffon de peau allogénique, mais cette tolérance est considérablement accrue par la conservation préalable du greffon de cellules médullaires pendant 2 h à 37°C dans du liquide de Tyrode.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) Ce travail a été mené à l'aide du contrat n° 32-64-1-BIO-F, de l'EURATOM.

(2) G. Mathé et J.-L. Amiel, L. Schwarzenberg et A.-M. Méry, *Blood*, 22, 1963, p. 44.

(3) J.-L. Amiel et G. Mathé, *Nature*, 200, 1963, p. 1224.

(Institut de Cancérologie et d'Immunogénétique, Hôpital Paul Brousse, 14, avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Appareil de Golgi et origine des grains de sécrétion dans les cellules adénohypophysaires chez le Rat. Étude radioautographique en microscopie électronique après injection de leucine tritiée.* Note (*) de MM. **Jean Racadot, Léon Olivier,** Mlle **Evelyne Porcile** et M. **Bernard Droz**, présentée par M. Robert Courrier.

Après injection de leucine tritiée, la réaction radioautographique apparaît d'abord sur l'ergastoplasme (10 mn). Puis on détecte les premiers grains de sécrétion marqués dans l'appareil de Golgi (30 mn). Finalement, les grains de sécrétion marqués se dispersent dans le cytoplasme, parmi les grains préexistants (90 mn). On en déduit que les grains de sécrétion prennent naissance dans l'appareil de Golgi à partir des protéines néoformées dans l'ergastoplasme.

L'appareil de Golgi a été envisagé depuis longtemps comme lieu d'origine possible des grains de sécrétion des cellules adénohypophysaires, en microscopie optique ([2]) et en microscopie électronique [([4]), ([5])]. Nous avons pensé que la radioautographie combinée à la microscopie électronique devait en apporter une preuve directe. En effet un acide aminé marqué injecté à l'animal s'incorpore aux protéines en voie de synthèse et les rend radioactives à leur tour. On peut ainsi vérifier si l'appareil de Golgi participe ou non à l'élaboration des grains de sécrétion à partir des protéines nouvellement synthétisées.

Méthode. — Des rats mâles pesant 37 ± 1 g ont reçu une injection intrapéritonéale de L-leucine-4,5 ^{3}H (activité spécifique : 5 000 mCi/mM), représentant une dose de 2 mCi par animal.

Les adénohypophyses, prélevées 10, 30 et 90 mn après l'injection, ont été fixées dans la glutaraldéhyde à 2 %, post-fixées au tétraoxyde d'osmium et incluses à l'épon. Les radioautographies ([3]) ont été réalisées à l'aide de l'émulsion Ilford L_4.

La répartition de l'activité radioautographique a été recherchée systématiquement sur coupes sériées, photographiées aux grossissements uniformes

Explication des Planches.

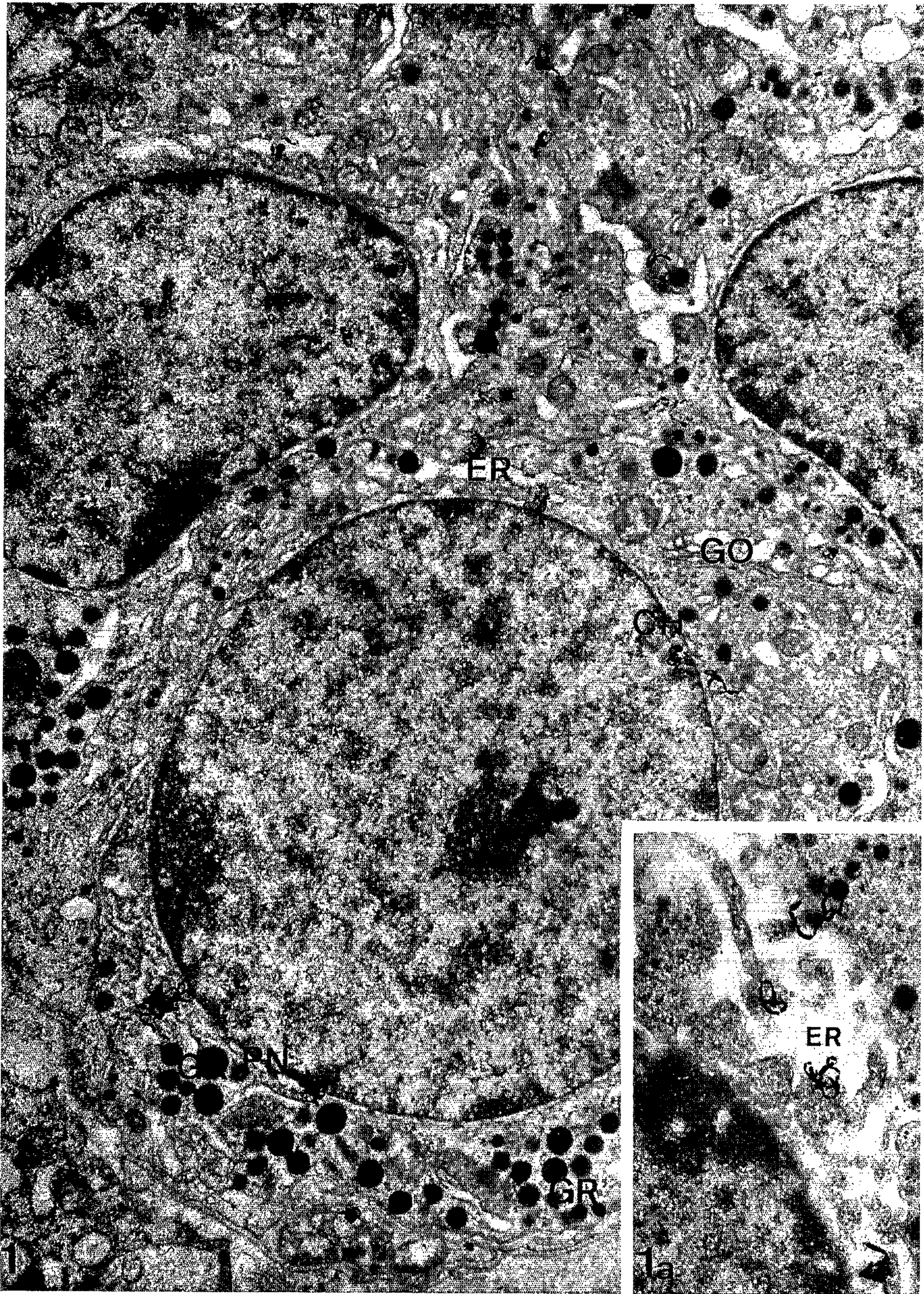
Fig. 1. (G × 15 000). — 10 mn après l'injection de leucine tritiée, les grains d'argent sont situés sur l'ergastoplasme (ER) et sur la citerne périnucléaire (PN). L'appareil de Golgi (GO) et les grains de sécrétion (GR) ne sont pas marqués. Noter aussi la présence de grains sur la chromatine (CH).

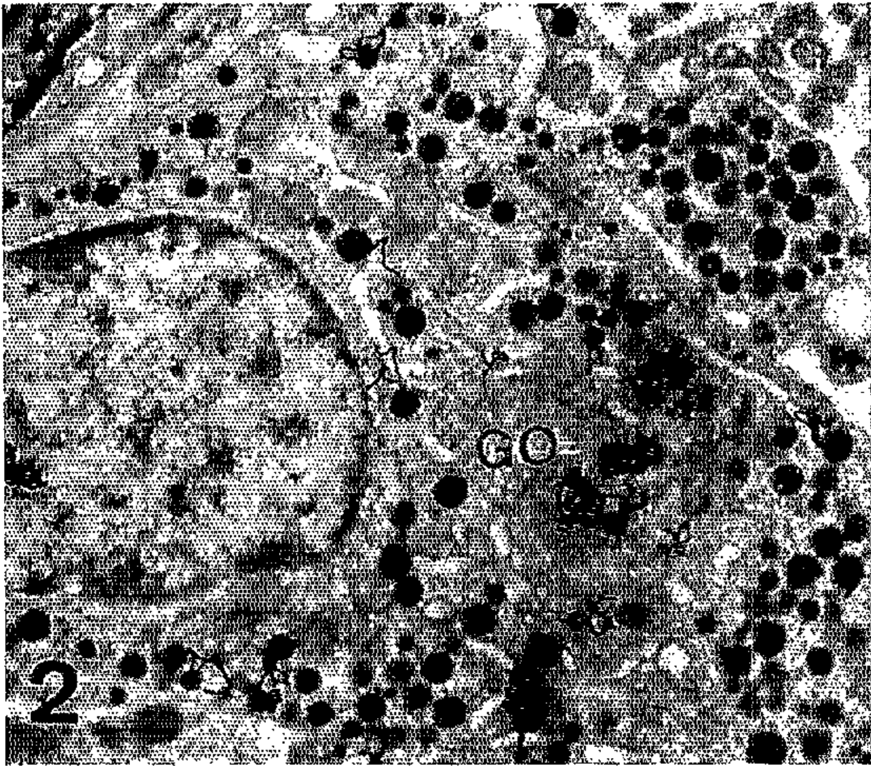
Fig. 1 *a* (G × 30 000). — 10 mn après l'injection, les grains d'argent se superposent aux parois des citernes ergastoplasmiques (ER) garnies de ribosomes.

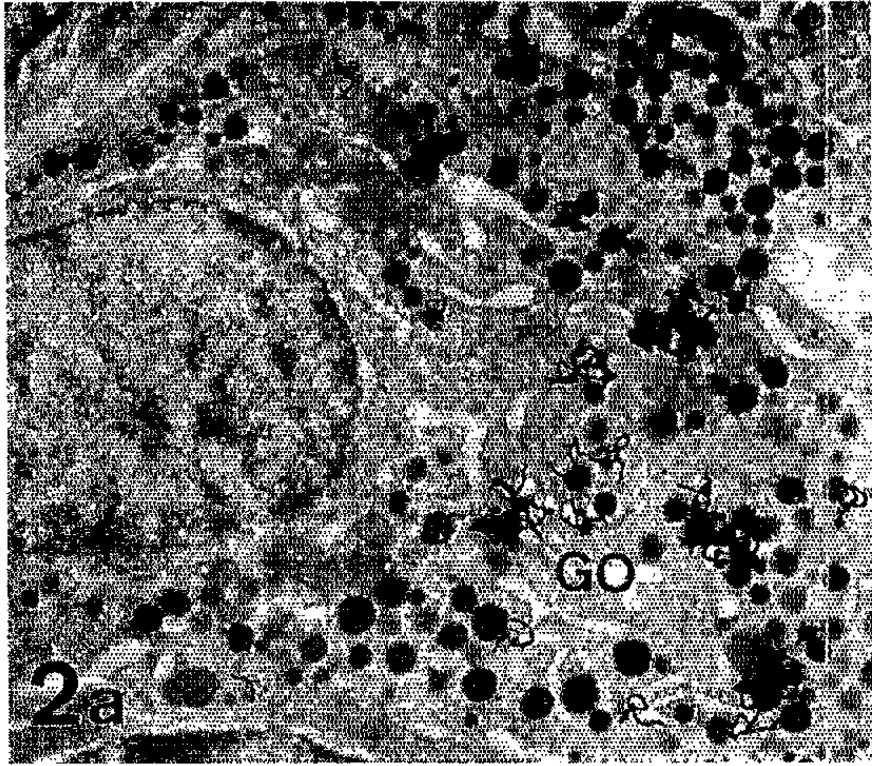
Fig. 2 et 2 *a* (G × 9 000). — 30 mn après l'injection, la radioactivité s'accumule dans la zone golgienne (GO) dans deux coupes de la même cellule photographiées ici à deux niveaux différents. Noter la réaction sur les grains de sécrétion intragolgiens.

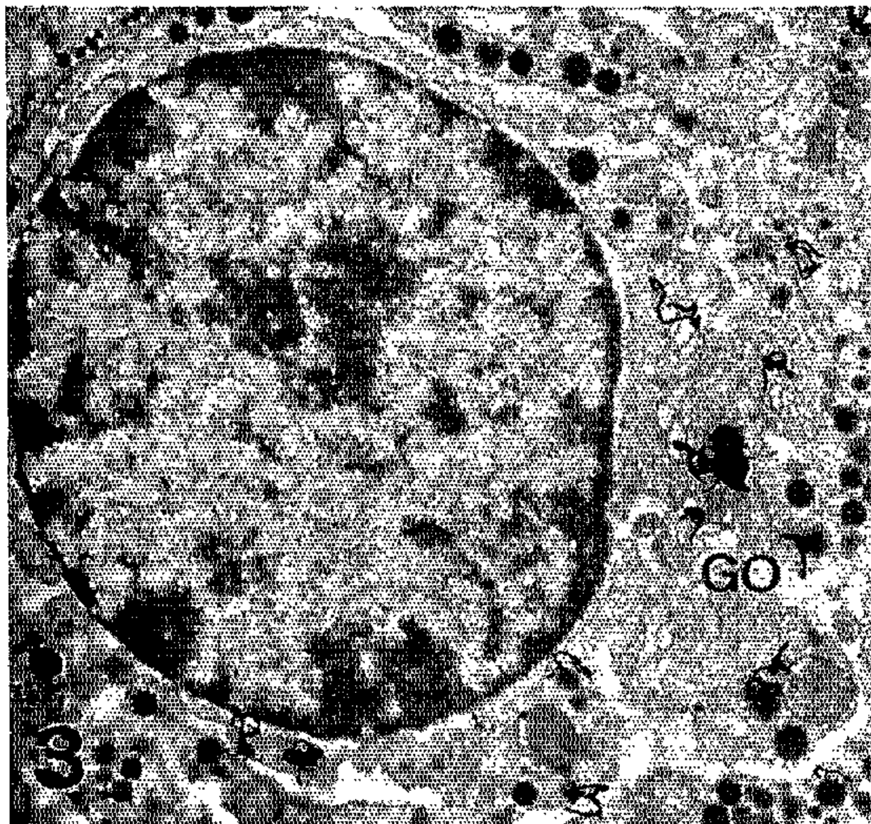
Fig. 3 et 4 (G × 9 000).

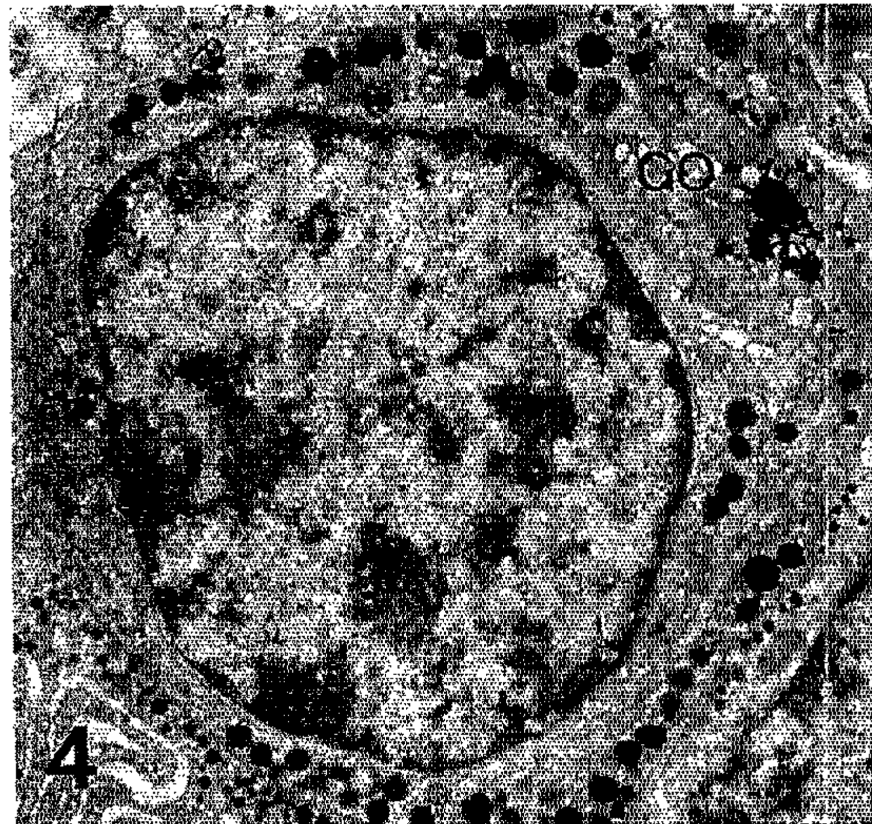
Fig. 5 (G × 7 500). — 30 mn après l'injection, les grains d'argent s'accumulent sur l'appareil de Golgi, en particulier sur les grains de sécrétion en cours d'élaboration (flèche blanche) ou complètement élaborés.

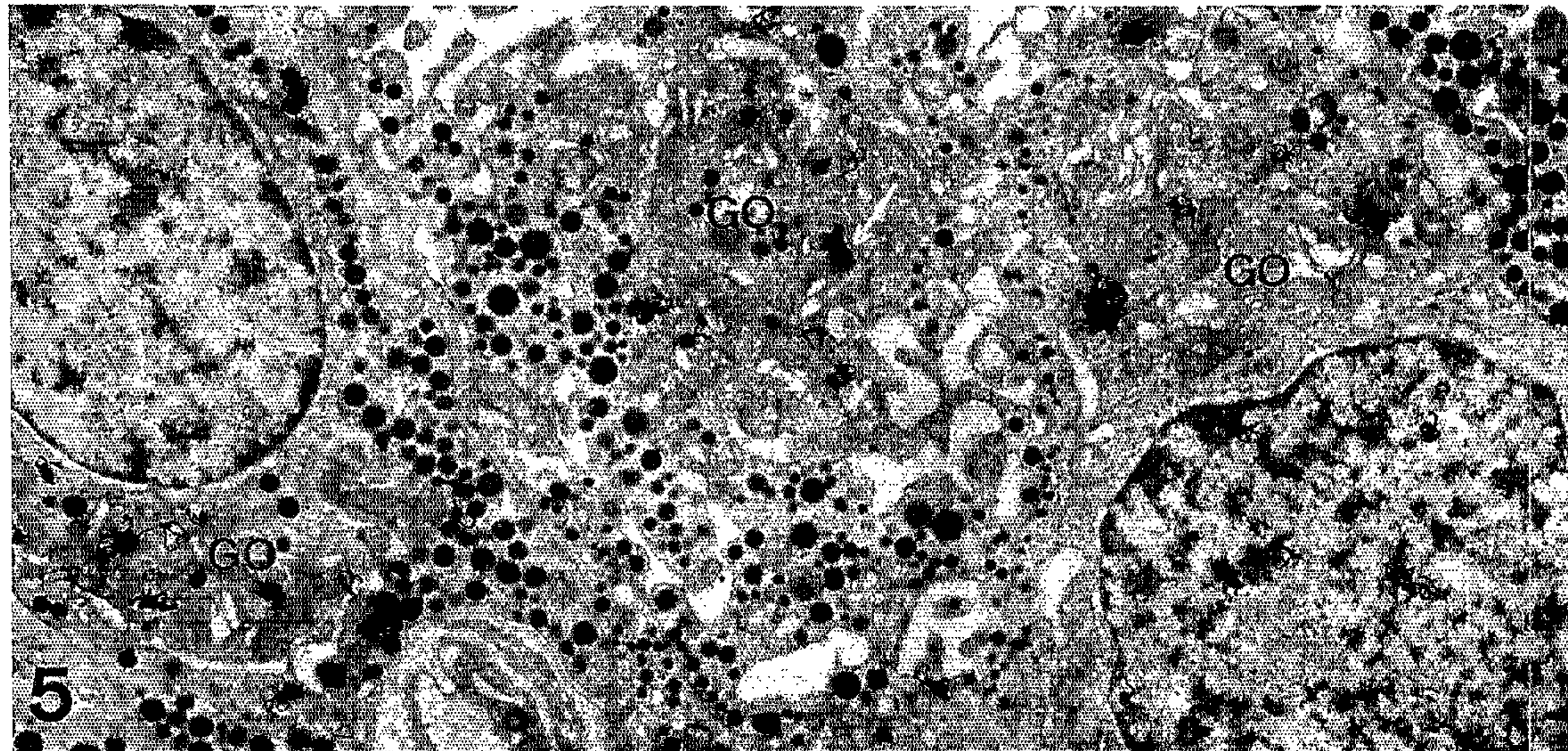

ER
GO
CH
PN
GR
1
1a
ER

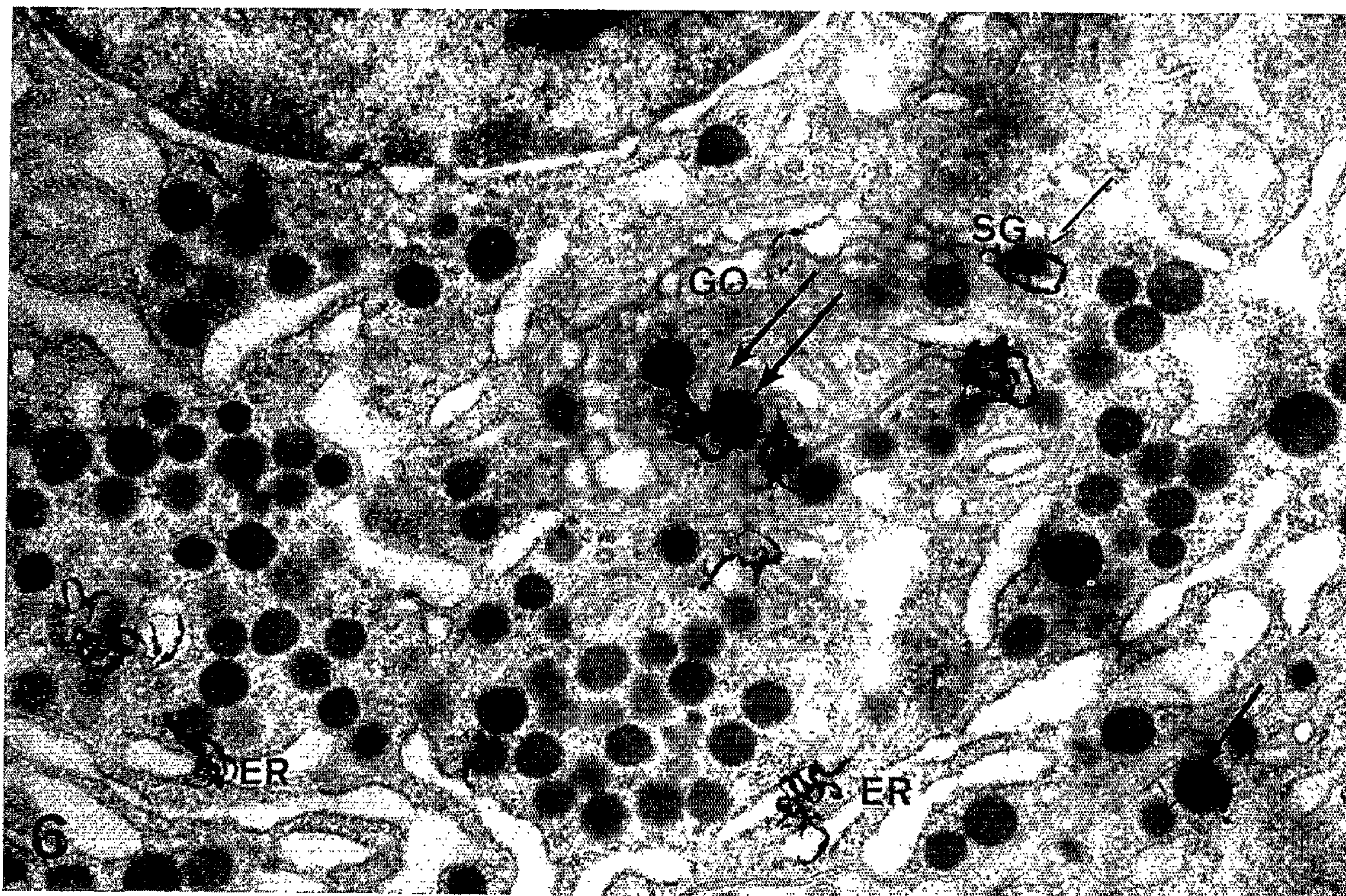

GO
2

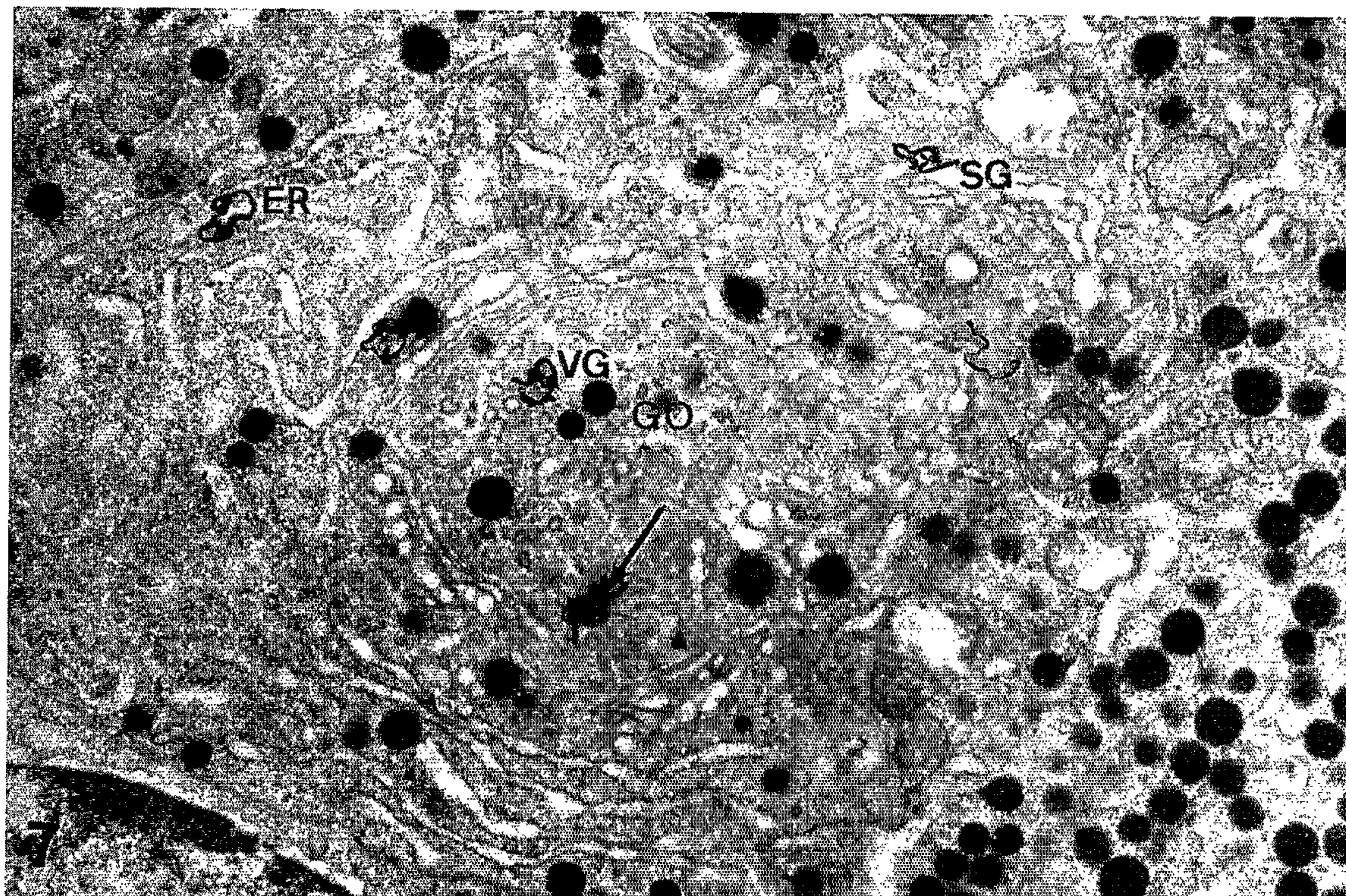

GO
2a

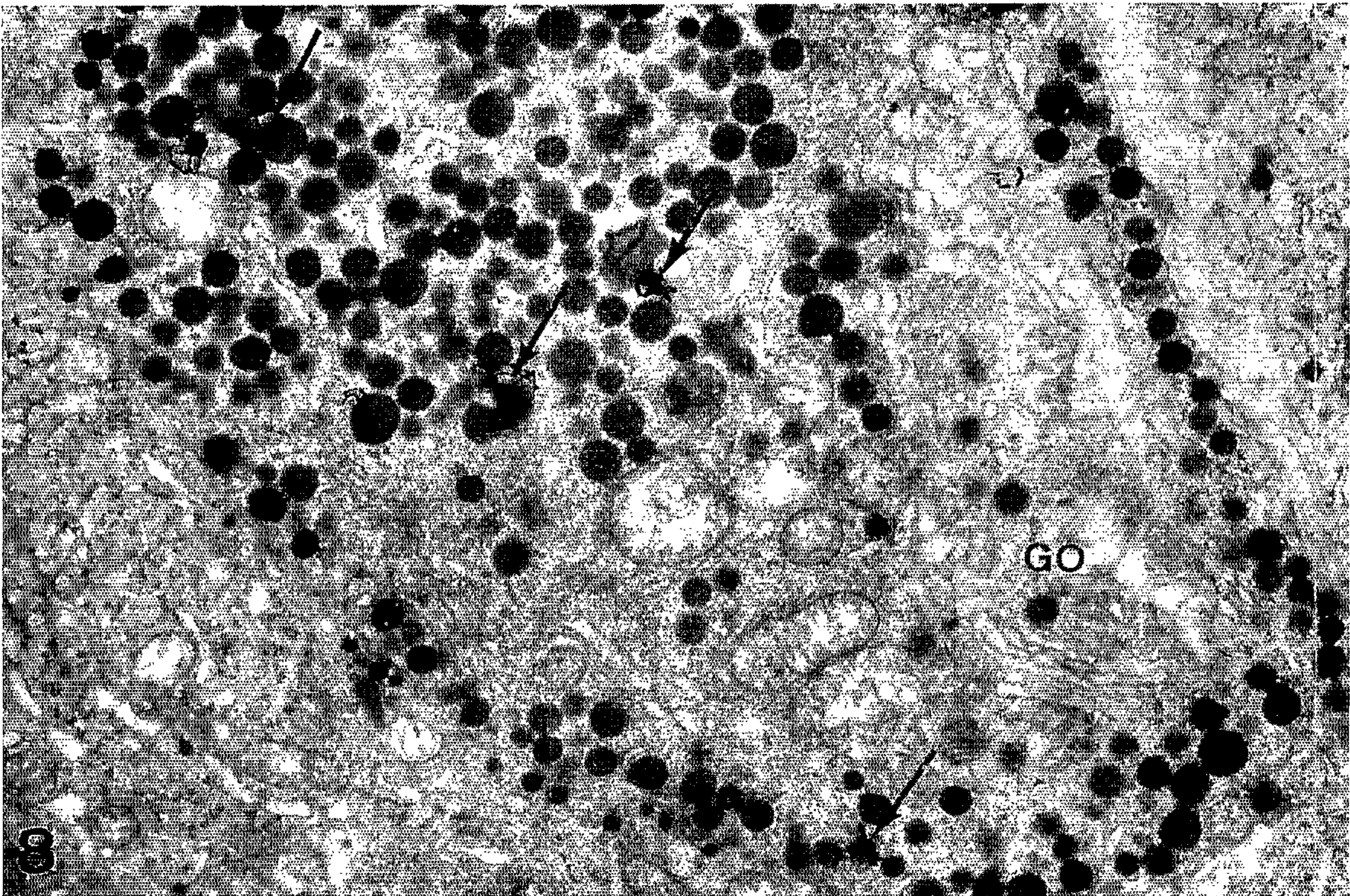

GO
3


GO
4


GO
GO
GO
5


SG
GO
ER
ER
6


ER
SG
VG
GO
7


GO
8

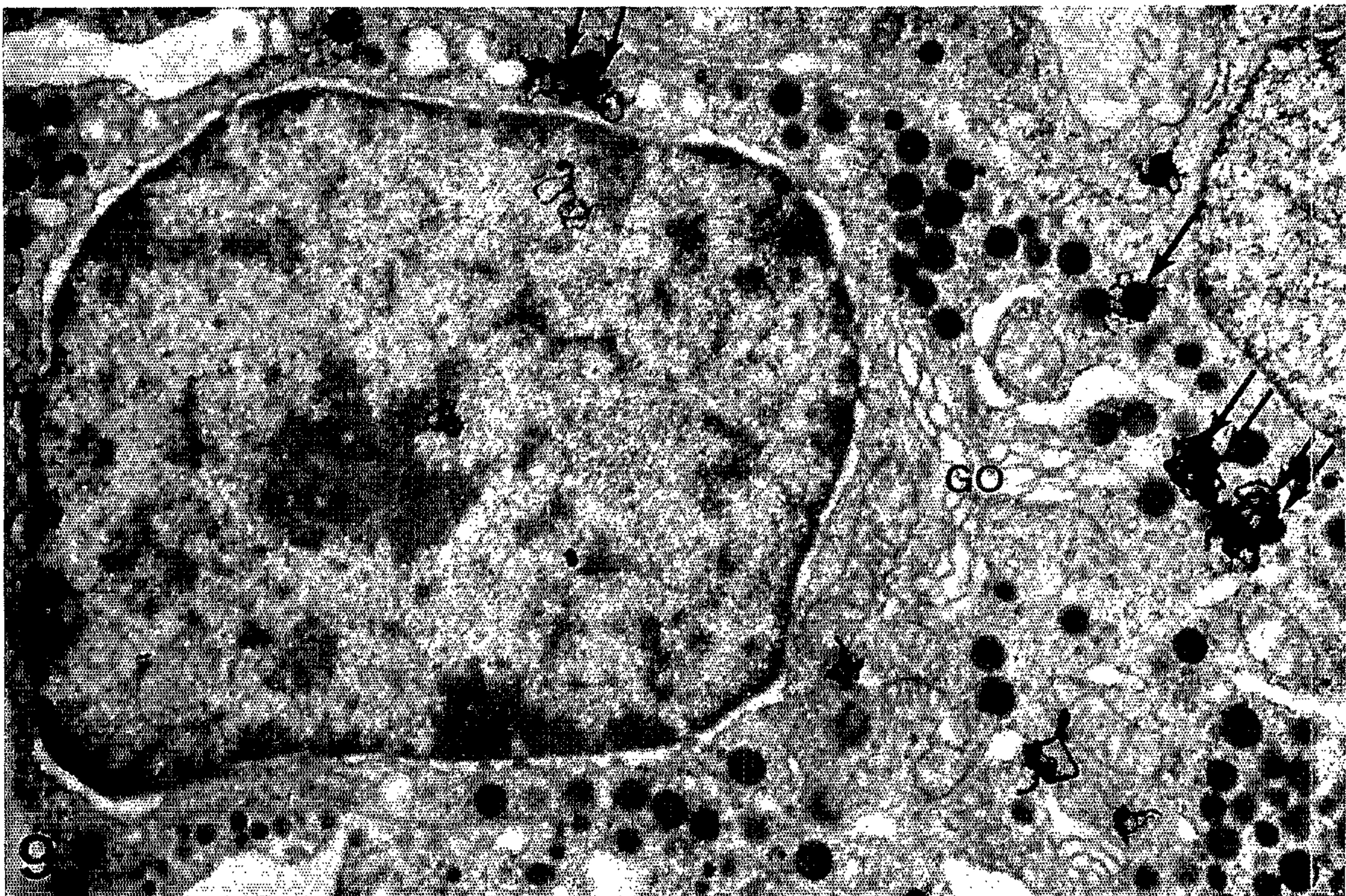

GO
9

Fig. 6 (G × 20 000). — 30 mn après l'injection, les grains d'argent se trouvent à la fois sur les cavités de l'ergastoplasme (ER) et sur les saccules golgiens (SG). Un de ces saccules contient un grain de sécrétion encore peu dense (flèche blanche). D'autres grains de sécrétion matures sont marqués, dans l'appareil de Golgi (⇉).

Fig. 7 (G × 20 000). — 30 mn après l'injection, la radioactivité est localisée au niveau des citernes ergastoplasmiques (ER), des saccules (SG) et des vésicules golgiennes (VG).

Fig. 8 (G × 15 000). — 90 mn après l'injection, l'appareil de Golgi (GO) n'est plus marqué. La réaction radioautographique est localisée sur les grains de sécrétion dispersés dans le cytoplasme.

Fig. 9 (G × 15 000). — 90 mn après l'injection toute radioactivité a disparu de l'appareil de Golgi (GO). Les grains de sécrétion marqués dans le cytoplasme périphérique sont fortement radioactifs. On compte sur leur emplacement deux ou trois grains d'argent. (⇉)

de 1500 et 3 000 sur Siemens Elmiskop I, de façon à sélectionner des cellules morphologiquement comparables.

Résultats. — A tous les temps étudiés, on note une réaction radioautographique sur le noyau et les mitochondries.

10 mn après l'injection de leucine ^{3}H, la plupart des grains d'argent se distribuent sur l'ergastoplasme (*fig.* 1). Lorsque ce dernier est dilaté, la réaction est localisée sur les *parois* des citernes qui portent les ribosomes (*fig.* 1*a*). Quelques grains d'argent peuvent être détectés occasionnellement sur l'appareil de Golgi.

A 30 mn, la réaction radioautographique est discrète sur la *cavité* des citernes ergastoplasmiques (*fig.* 6), tandis qu'elle est intense sur l'*appareil de Golgi* (*fig.* 2-7). Dans l'appareil de Golgi, les grains d'argent sont observés à la fois sur les vésicules, les saccules (*fig.* 7) et principalement sur les grains de sécrétion (*fig.* 2-7); ces derniers sont parfois peu opaques aux électrons (*fig.* 5 et 6, flèche blanche).

Après 90 mn, la radioactivité a disparu de l'appareil de Golgi (*fig.* 8 et 9). Elle est maintenant localisée dans un nombre limité de grains de sécrétion dispersés au hasard dans la cellule, les grains de sécrétion marqués portent souvent plusieurs grains d'argent (*fig.* 8).

Discussion. — La réaction précoce observée sur les parois des citernes de l'ergastoplasme (*fig.* 1-1 *a*) est due vraisemblablement aux protéines synthétisées sur les ribosomes [6]. Une fois synthétisées, les protéines effectuent une série de migrations. Tout d'abord, elles passent dans les cavités des citernes de l'ergastoplasme sous forme d'un matériel radioactif plus ou moins floconneux (*fig.* 6) et, probablement de là, gagnent les vésicules et les saccules de l'appareil de Golgi [7] (*fig.* 6 et 7). Puisque à 10 mn, l'appareil de Golgi est déjà faiblement marqué, on peut en déduire que le transport des protéines doit s'effectuer rapidement de l'ergastoplasme dans l'appareil de Golgi, constatation déjà faite dans le pancréas [8].

Les protéines néoformées s'accumulent dans certains saccules dilatés sous forme d'un matériel qui devient rapidement opaque aux électrons

(*fig.* 5 et 6, flèche blanche). A ce stade, le matériel protéique enveloppé par la membrane des vacuoles, semble se condenser et prendre progressivement l'aspect figuré de grains de sécrétion (*fig.* 2 à 7). Ainsi, comme dans le pancréas exocrine [(1), (8)], les premiers grains de sécrétion marqués prennent naissance au sein de la zone de Golgi entre la 10e et la 30e mn, donc vraisemblablement en moins de vingt mn.

Par la suite, les grains de sécrétion nouvellement élaborés quittent la zone de Golgi (*fig.* 8 et 9) et se dispersent dans le cytoplasme parmi la population de grains de sécrétion préexistants. Il convient de noter que la répartition des grains d'argent sur les grains de sécrétion ne correspond pas à une distribution de type aléatoire : la radioactivité est concentrée dans un petit nombre de grains de sécrétion seulement (*fig.* 8 et 9). *Cette population renferme donc de toute évidence des grains de sécrétion d'âges différents.*

On en déduit que les grains de sécrétion des cellules de l'adénohypophyse sont édifiés *de novo* et *in toto* au sein de l'appareil de Golgi, à partir de protéines qui ont été synthétisées peu auparavant dans l'ergastoplasme.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) L. G. Caro et G. E. Palade, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1750.
(2) A. J. Gatz, *Anat. Rec.*, 69, 1937, p. 429.
(3) N. Granboulan et Ph. Granboulan, *J. Exptl. Cell. Res.*, 38, 1965, p. 604.
(4) F. Haguenau et W. Bernhard, *Arch. Anat. Micr.*, 44, 1955, p. 27.
(5) M. Herlant, *Biol. Médicale*, 53, 1964, p. 29.
(6) P. Siekevitz et G. E. Palade, *J. Biophysic. and Biochem. Cytol.*, 7, 1960, p. 619.
(7) A. Tixier-Vidal, S. Fiske, R. Picart et F. Haguenau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1133.
(8) H. Warshawsky et C. P. Leblond, *Anat. Rec.*, 139, 1961, p. 284.
(9) H. Warshawsky, C. P. Leblond et B. Droz, *J. Cell. Biol.*, 16, 1963, p. 1.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine,* 45, *rue des Saints-Pères, Paris,* 6e
et *Département de Biologie, C. E. A., Saclay,*
B. P. no 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 5 juillet 1965.)

Note présentée le 28 juin 1965, de M. *Patrick Arnaud*, Nature de l'étagement du benthos marin algal et animal dans l'Antarctique :

Page 266, référence (²), *au lieu de* M. J.-P. bieoCneler, *lire* M. J.-P. Coëlenbier.



BIOPHYSIQUE SENSORIELLE. — *Sur un mécanisme physique d'amplification dans la rhodopsine des bâtonnets.* Note (*) de M. **Raymond Chanel**, présentée par M. Léon Binet.

Un processus métabolique tendrait à réaliser une légère inversion électronique au niveau du pourpre visuel : les conséquences immédiates de cette hypothèse sont en accord avec l'expérience.
Ainsi, une importante amplification physique serait réalisée, par voie de stimulation photonique, dans la rhodopsine des bâtonnets. On pourrait également interpréter de façon simple plusieurs phénomènes d'optique physiologique et rendre compte de certains d'entre eux, dont l'origine ou le mécanisme sont restés mal connus.

Le stimulus visuel est constitué de photons visibles, d'efficacité maximale vers $\lambda = 0{,}5\,\mu$. D'autre part, le transfert ionique minimal capable de déclencher un influx est voisin de 3.10^{-11} équiv (1). Avec une valeur moyenne prise à 50 mV pour la d. d. p. de membrane, une comparaison entre ces données montre que, si toute l'énergie nécessaire au déclenchement d'un influx devait être fournie par les photons incidents, le nombre de ceux-ci devrait être de l'ordre de 4.10^8.

Mais au voisinage du seuil absolu de vision, deux à trois paires seulement de photons parvenant aux bâtonnets autorisent une perception visuelle, sous réserve d'une distribution spatio-temporelle convenable (2).

Indépendamment de la sommation nécessaire (Baumgardt), et puisqu'un photon isolé peut, en moyenne une fois sur deux, activer un bâtonnet bien adapté à l'obscurité, l'amplification limite est donc considérable et de l'ordre de 4.10^8, chaque fois qu'un influx est déclenché à l'étage des récepteurs par suite de l'arrivée d'un seul photon.

On prête volontiers à l'amplification nécessaire une réalité biochimique. En effet, après isomérisation *cis-trans* du rétinal sous impact photonique [(1), (2)], une ou plusieurs enzymes seraient successivement activées, réalisant ainsi une amplification biochimique. Il est peut-être commode de relier une amplification considérable aux catalyses enzymatiques, mais plus important de remarquer la nécessité implicite du stockage préalable d'une énergie suffisante dans les bâtonnets, sous forme potentielle, par le jeu des métabolismes.

Nous retenons la séquence biochimique conduisant au déclenchement de l'influx, par des voies en partie obscures, mais une part au moins de son rôle amplificateur sera préalablement placée en liaison physique étroite avec le stimulus visuel. Pour cela, nous supposerons qu'un métabolisme particulier, dont il appartiendrait aux biochimistes de déterminer la nature, agit sur la rhodopsine, où il tend constamment à placer des électrons en position excitée sur les niveaux optiques : un tel métabolisme réalise donc à terme un état d'inversion dans la rhodopsine, fortement limité par ailleurs comme nous le verrons.

Faisant abstraction de la chromaticité, nous schématisons l'inversion en assimilant grossièrement la bande visible d'absorption du pourpre visuel à un niveau quantique très élargi, centré sur 0,5 μ. Ainsi, l'état faiblement inversé est simplement traduit par une fraction $(1+\varepsilon)/2$ des électrons sur niveau excité optique, alors que la fraction $(1-\varepsilon)/2$ est demeurée au niveau fondamental. Les probabilités élémentaires d'absorption et d'émission stimulée étant identiques (Einstein), et compte tenu de la répartition électronique, un photon incident a en moyenne une probabilité $(1-\varepsilon)/2$ d'absorption non significative, et une probabilité $(1+\varepsilon)/2$ de provoquer l'émission stimulée d'un second photon, lors de sa rencontre avec une première molécule de rhodopsine. On montre facilement qu'après n rencontres, le nombre probable de photons stimulés à partir d'un seul photon incident est égal à $(1+\varepsilon)^n$, en supposant ε non significativement réduit par la cascade photonique issue d'un seul photon incident. Ainsi, de même qu'une fibre nerveuse badigeonnée d'éosine fluorescente donne naissance à des influx quand elle est éclairée (Auger et Fessard), une partie de l'amplification nécessaire pour déclencher l'influx serait ici réalisée, au sein d'une rhodopsine faiblement inversée, par un processus exponentiel multiplicateur de photons, précédant et déclenchant à la fois la séquence biochimique.

Dans la mesure où le fait connu de la réémission sur longueur d'onde augmentée est sans doute moins significatif de la luminescence que l'apparition de bouffées de photons stimulés conférant à la lumière ainsi émise une qualité particulière, l'hypothèse d'une stimulation photonique entraîne nécessairement que la rhodopsine présente des propriétés photoluminescentes. Or, la luminescence de la rhodopsine est un fait expérimental établi [(3), p. 362 ou (1), p. 26] : que la rhodopsine puisse être le siège d'une inversion optique, partant qu'un métabolisme local joue un rôle inverseur, n'est donc pas une assertion purement gratuite.

Le rendement du métabolisme inverseur serait du reste conforme au principe assez respecté d'économie dans le domaine biologique. Le rendement d'un mécanisme excitateur de lumière cohérente est en effet maximal dans les milieux semi-conducteurs. Or, des propriétés semi-conductrices auraient été mises en évidence dans les bâtonnets (Rosenberg, 1961).

En combinant des données de microscopie électronique [(2), (5)] et des données histologiques (3), on peut estimer à près de 2 000 le nombre de molécules de rhodopsine axialement rencontrées dans un segment externe de bâtonnet. De sorte que le maximum d'inversion ε nécessaire pour répartir, par exemple de façon égale, l'amplification limite entre la stimulation photonique et la séquence biochimique est sensiblement donné par

$$(1+\varepsilon)^{2000} = \sqrt{4.10^8},$$

conduisant à une valeur maximale de ε voisine de $2,5.10^{-3}$.

Une aussi faible inversion est certes conforme à la contingence inhérente au substrat biologique, mais découle de l'apparition « spontanée » de photons liée à la présence d'électrons en état excité, dont l'instant d'apparition aléatoire n'est que statistiquement relié à la durée moyenne de vie électronique sur niveau excité. Tout photon spontané peut déclencher une cascade de stimulation, dès lors que le substrat est inversé, et par là est bornée supérieurement l'inversion acquise, en antagonisme avec le métabolisme inverseur. Du même coup, seraient expliqués l'origine et le mécanisme des phosphènes, objectivés par électrorétinographie, qui apparaissent en l'absence de tout photon incident.

L'hypothèse d'amplification physique, par voie de stimulation photonique *in situ*, peut rendre compte notamment :

— de la disparité existant au voisinage du seuil absolu entre l'énergie photonique incidente et celle qui correspond au déclenchement de l'influx;

— de l'origine et du mécanisme d'apparition des phosphènes spontanés;

— du caractère sporadique des influx spontanés à l'étage des récepteurs, par ailleurs fonction d'une variabilité biologique du métabolisme inverseur, notamment traduite par une susceptibilité individuelle permettant, peut-être, d'expliquer la présence ou l'absence de facilitation dans les belles expériences de Baumgardt et Smith ([6]);

— d'un éventuel bruit de fond du nerf optique, relativement moins fluctuant à ce niveau, en liaison possible avec l'auto-entretien du rythme α d'électroencéphalographie;

— de l'inhibition correspondant au phénomène Broca-Sulzer, par l'absence pratique de toute latence dans la baisse de ε répondant à un flux notable de photons incidents : adaptation instantanée d'une sensibilité initiale trop vive, amortie et retardée par la vitesse finie des réactions biochimiques conduisant à l'influx;

— de l'élévation notable du seuil de vision après dénaturation d'un faible taux de rhodopsine, le taux de rhodopsine présente étant directement reflété dans l'exponentielle stimulation photonique par l'exposant n;

— de la lente adaptation à l'obscurité, la sensibilité visuelle caractérisable par n et ε ne pouvant que suivre la régénération même de la rhodopsine, et l'effet progressif sur le pourpre régénér du métabolisme inverseur.

Au demeurant, la stimulation photonique *in situ* pourrait n'être pas l'apanage des seuls bâtonnets, si une faible quantité de rhodopsine ou tout autre pigment fluorescent existait dans les cônes. Ainsi pourrait être expliqué le mécanisme de l'effet directionnel Crawford-Stiles, tout photon stimulé ayant même direction de propagation que le photon initial.

Des stimulations photoniques analogues peuvent même se rencontrer en dehors de l'œil. Nous n'en voudrions pour preuve que les phénomènes de bioluminescence, largement répandus dans certaines classes du monde animal ([7]), et où la stimulation se trahit par le caractère monochromatique de la lumière ici émise.

Enfin, à l'intérieur de l'œil composé de l'abeille, les microvillosités des rhabdomères, où sont probablement localisés les pigments photosensibles, révèlent en microscopie électronique une orientation spécifique pour chaque rétinule ([7]). Or, la stimulation photonique n'est généralement possible, dans une structure anisotrope, que pour une orientation déterminée de la polarisation. De sorte que, les pigments visuels conservant une étroite et remarquable parenté à travers le règne animal, on peut se demander si une stimulation photonique locale, même rudimentaire, ne serait pas de nature à expliquer la sensibilité particulière de l'œil composé de l'abeille à la direction de polarisation de la lumière.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

([1]) CH. KAYSER, *Physiologie*, II, chap. XI, Flammarion, Paris, 1963.
([2]) H. DAVSON, *The eye*, II, Academic Press, 1962.
([3]) Y. LE GRAND, *Optique physiologique*, II (édition *de la Revue d'Optique*, 1956).
([4]) H. J. A. DARNTALL, *The visual pigments*, Methuen, 1957.
([5]) G. S. BRINDLEY, *Physiology of the retina and the visual pathway*, Edw. Arnold, 1960.
([6]) E. BAUMGARDT et S. W. SMITH, *Vis. Res.*, 5, 1965, p. 299-312.
([7]) A. C. GIESE, *Photophysiology*, II, Academic Press, 1964.

(*Laboratoire de Biophysique, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

MICROBIOLOGIE. — *Utilisation des radioisotopes pour l'étude antigénique du bacille pesteux.* Note (*) de MM. **André Dodin**, **Claude Delorme** et **Jean Randrianarivo**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les autoradiogrammes de lames d'analyse immunoélectrophorétique et de plaques de double diffusion en gélose réalisées à partir d'un bacille pesteux cultivé dans un milieu synthétique contenant de la DL-méthionine ou de l'acide L-glutamique marqués au carbone 14, révèlent la participation de ces acides aminés dans la constitution de certains facteurs antigéniques remarquables.

Le bacille pesteux se cultive facilement dans un milieu de culture synthétique. La participation de chaque acide aminé dans l'élaboration qualitative et quantitative des composants du bacille est en cours d'étude. Nous avons cherché si avec des acides aminés marqués nous pourrions préciser certains points des mécanismes de synthèse des constituants du bacille pesteux.

Matériel et méthode. — Le milieu de culture dérive de celui proposé par Kiyoshi Higuchi et C. E. Carlin (1). Nous l'avons modifié qualitativement et quantitativement. Il est composé de dix acides aminés et de sept sels; le seul ose est le xylose.

Nous avons d'abord introduit dans 250 ml de milieu, de la DL-méthionine marquée à raison de 3,2 mg ayant une activité de 0,2 mCi et une activité spécifique de 9,05 mCi/mM. Le milieu est complété en méthionine par l'addition de 0,208 g de DL-méthionine non marquée.

Le milieu de culture est ensuite stérilisé par filtration sur bougie L 3. Deux tubes de 5 ml sont prélevés qui serviront d'inoculum de départ. Le premier tube de 5 ml est ensemencé à J + 0 avec une ose de culture sur gélose du bacille de Yersin (souche 4/62 isolée d'un malade guéri de peste bubonique). Les propriétés vaccinantes et la constitution antigénique de cette souche sont bien connues.

La température de culture est de 26°C. Le deuxième tube est ensemencé après 48 h avec 10 gouttes du milieu I à J + 0. La fiole Fourneau contenant 240 ml du milieu est ensemencée par 20 gouttes du milieu II à J + 4 (jours). La culture est poursuivie à 26°C durant 4 jours. On ajoute stérilement au milieu, toutes les 18 h, 25 mg de xylose sous 0,25 ml afin de compenser l'abondante consommation de cet hydrate de carbone par la culture proliférante.

La culture est recueillie en totalité par centrifugation et les germes sont dénombrés. Par congélations-décongélations successives, nous obtenons une fragmentation complète des germes. Après extraction à l'acétone refroidi les germes sont séchés et pesés. La quantité d'antigène bacillaire est amenée, par dilution, à la même concentration en poids sec que celle

des antigènes de la souche de référence nécessaire pour obtenir le diagramme complet du bacille pesteux (18 bandes).

L'analyse immunoélectrophorétique (AIE) est faite sur appareil « Poliphor » selon la technique que nous avons décrite ([1]). Les lames d'immunoélectrophorèse sont réalisées en double. La révélation des antigènes constitutifs du bacille est obtenue par précipitation antigène anticorps au moyen d'un sérum antipesteux de cheval. La durée de la diffusion en gélose après l'électrophorèse est de 48 h. Les protéines non précipitées avec le complexe antigène anticorps sont éliminées par lavage en eau physiologique durant 3 jours avec changement du liquide de lavage toutes les 18 h. Les lames sont ensuite séchées à l'étuve; une lame est colorée par l'amidoschwarz et permet l'étude de la composition antigénique totale du bacille; une autre lame n'est pas colorée et sert à l'autoradiographie. La révélation

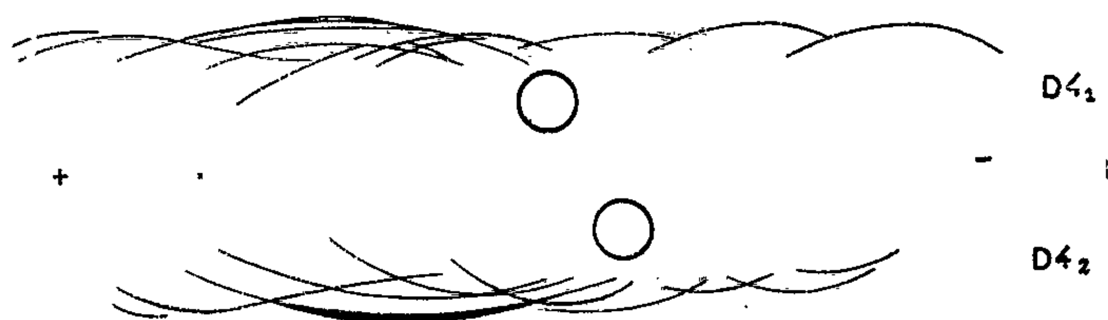


Diagramme I.

D 4.1. Diagramme d'immunoélectrophorèse du bacille pesteux 4/62 cultivé sur milieu à la DL-méthionine marquée au carbone 14, coloration amidoschwarz.

D 4.2. Reproduction de l'autoradiogramme du même bacille qu'en D 4.1.

des bandes de précipitation marquées au carbone 14 s'obtient par contact de la lame avec un film radiographique Kodak ordinaire durant 23 jours. Les films sont ensuite révélés au révélateur Kodak à l'hydroquinone; ils sont fixés, séchés et les tirages en positifs sont obtenus avec agrandissement.

Le diagramme de double diffusion en gélose (DDG) a été obtenu dans les mêmes conditions à partir de précipitation en gélose selon la technique d'Ouchterlony. Les boîtes sont lavées, les plaques de gélose séchées, colorées et utilisées comme les lames d'immunoélectrophorèse.

Nous avons, dans les mêmes conditions, et toutes choses étant égales par ailleurs, incorporé au milieu de l'acide L-glutamique marqué au carbone 14, la méthionine non marquée étant incorporée en quantité normale dans le milieu. L'acide L-glutamique marqué était introduit dans 250 ml de milieu à raison de 2 ml ayant une activité totale de 0,2 mCi en solution HCl $n/100$; Le milieu était complété par addition de 3 g d'acide L-glutamique non marqué.

Cultures AIE et DDG étaient réalisées dans les mêmes conditions que lors de l'emploi de la méthionine marquée.

Résultats. — Les lames d'immunoélectrophorèse obtenues avec la méthionine marquée donnent sur la plaque photographique un diagramme très fin constitué de 10 bandes au moins de précipitation antigène anticorps radioactives. Les lames colorées à l'amidoschwarz, selon la technique classique, mettent en évidence au moins 16 bandes de précipitation (diagramme I). Par double diffusion en gélose, nous trouvons 7 bandes de précipitation marquées par le carbone 14 alors que la coloration à l'amidoschwarz révèle au moins 12 bandes de précipitation (diagramme II-III D 4).

Avec l'acide L-glutamique marqué nous trouvons par AIE, 7 bandes radioactives alors que l'amidoschwarz révèle 14 bandes de précipitation antigène anticorps (diagramme I *bis*).

Par DDG, ce sont seulement 3 bandes de précipitation qui se révèlent radioactives (diagramme II-III D 7).

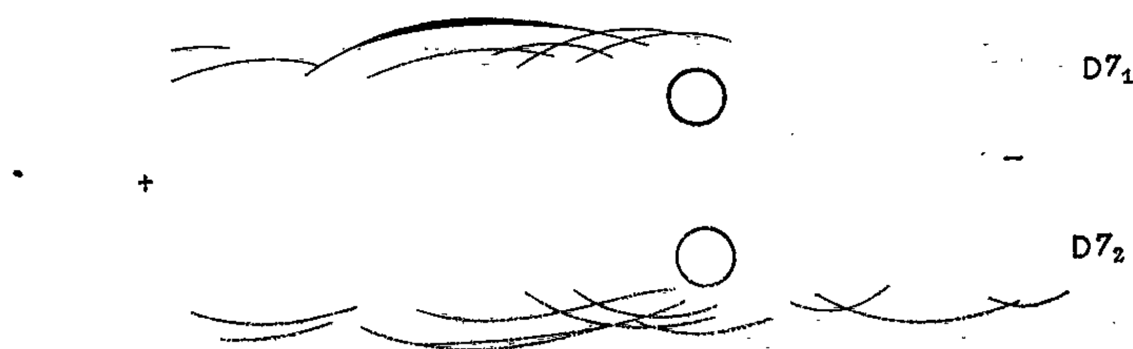


Diagramme I *bis*.

D 7.1. Diagramme d'immunoélectrophorèse du bacille pesteux 4/62 cultivé sur milieu à l'acide L-glutamique marqué au carbone 14, coloration amidoschwarz.

D 7.2. Reproduction de l'autoradiogramme du même bacille qu'en D 7.2.

Identification et caractères des bandes radioactives : Par AIE avec la méthionine marquée, nous trouvons les bandes (*aa* I), *b*, C (*c* I, *c* II, *c* III, *c* IV), *d*, *k*, *i*, *j*, *l*, *m*, *n*. Par DDG, les bandes 4 (= *b*), 6-7 (= *c* I, *c* 4 de C), 11, 12 (= *c* II ?) ([5]), 13 (= *j*), 14, 15, 16, 17 (= *k*, *l*, *m*, *n* ?).

Par AIE avec l'acide glutamique marqué, nous trouvons les bandes (*a*, *a*I), *b*, C (*c*I, *c*II, *c*III, *c*IV), *d*, *i*, *j*, *k*. Par DDG, les bandes 4, 6-7, 11-12 et 14, 15.

Certaines de ces bandes correspondent à des antigènes responsables d'une activité biologique déterminée : la bande *b* n'apparaît au cours des maladies humaines qu'après guérison. Les bandes *c* du complexe C concourent à la constitution de la fraction FI ([3]), fraction importante, puisque selon K. F. Meyer, de sa plus ou moins grande abondance dépend la valeur d'un vaccin. Les bandes *j* et *k* sont associées aux anticorps apparaissant dans les pestes buboniques graves, toxiques. Elles sont constitutives de la fraction VW. Les bandes *d* et *l* sont absentes des souches avirulentes de bacilles pesteux. Les bandes *m* et *n* sont présentes et correspondent en partie à la fraction soluble. La bande *i* est la bande principale du complexe de trois bandes composant la fraction VW.

CONCLUSION. — L'incorporation de méthionine marquée à un milieu synthétique de culture du bacille pesteux permet de mettre en évidence le rôle de cet acide aminé dans la constitution de 10 antigènes du bacille dont certains particulièrement remarquables puisque constitutifs de la fraction vaccinante FI et de la fraction VW.

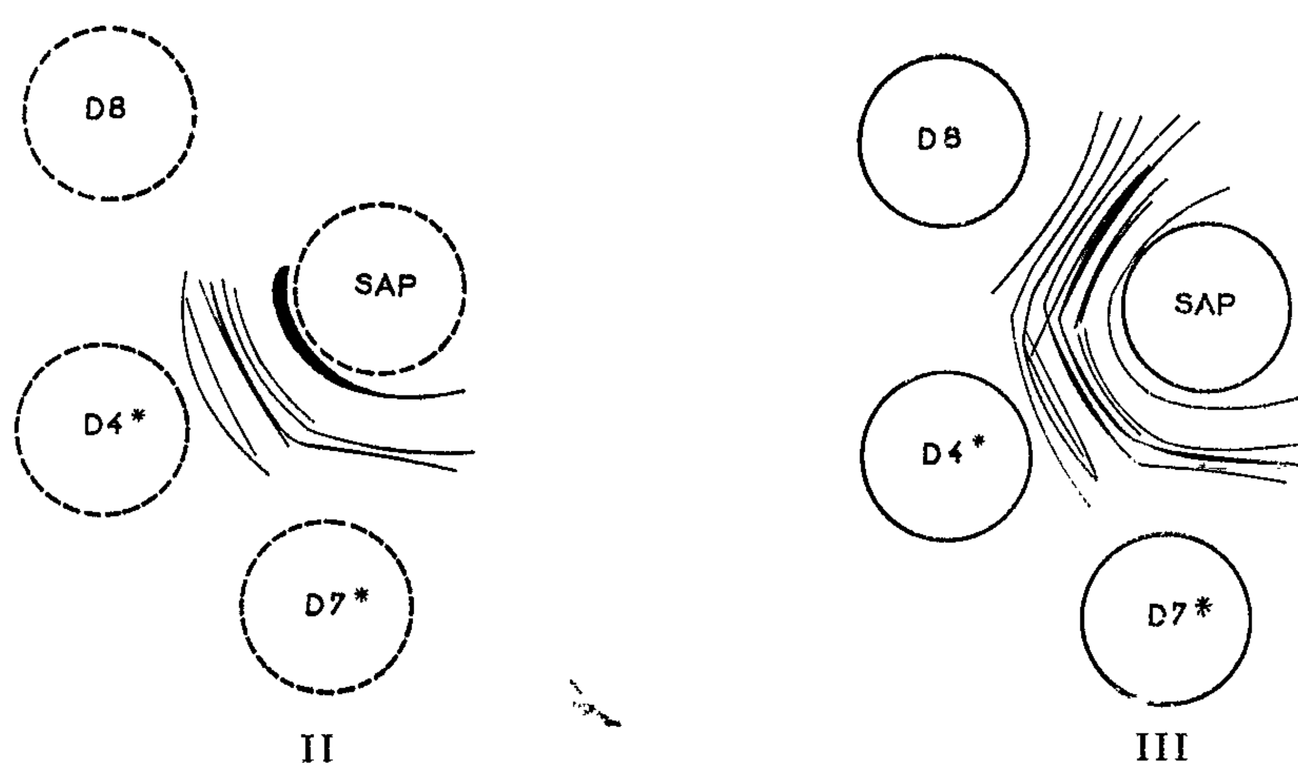


Diagramme II.

Reproduction de l'autoradiogramme de la plaque de double diffusion en gélose. D 8 : bacille pesteux souche 4/62, cultivé sur milieu non marqué; D 4 : même bacille cultivé sur milieu à la DL-méthionine marquée. D 7 : même bacille cultivé sur milieu à l'acide L-glutamique marqué.

Diagramme III.

Diagramme de la plaque de double diffusion en gélose colorée à l'amidoschwarz. Le sérum antipesteux SAP n° 70 précipitant les fractions antigéniques est un sérum de cheval. Autoradiogramme des plaques d'immunoélectrophorèse et de double diffusion en gélose.

L'incorporation d'acide L-glutamique marqué dans les mêmes conditions révèle le rôle de cet acide aminé dans la formation d'au moins 7 antigènes du bacille dont certains constituent également les fractions FI et VW. Par contre, l'acide glutamique n'intervient pas dans la production d'une partie de la fraction soluble.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) A. DODIN, I. RAMIARAMANANA et E. R. BRYGOO, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1964, p. 1098-1107; 106, 1964, p. 79-84 et 236-248.

(2) A. DODIN et E. R. BRYGOO, *Ann. Inst. Pasteur*, 107, 1964, p.

(3) A. DODIN et E. R. BRYGOO, *Ann. Inst. Pasteur*, 108, 1965, p. 632-639.

(4) KIYOSHI HIGUCHI et C. E. CARLIN, *J. Bacteriol.*, 75, 1958, p. 9-13.

(5) Le point d'interrogation signifie que l'identification des bandes n'est pas certaine dans l'état actuel des recherches.

(*Institut Pasteur de Madagascar,*
et Laboratoire des Radioisotopes de Tananarive.)

VIROLOGIE. — *Organisation et structure icosaédrique du virus associé à la cellule du carcinome ascitique Krebs* 2. Note (*) de MM. **J.-André Thomas** et **Étienne Delain**, transmise par M. Pierre Lépine.

La présence d'un virus ribonucléoprotéique formant des plages dans le cytoplasme de la cellule du carcinome ascitique Krebs 2 de la Souris, a été signalée antérieurement ([1]). Par extraction et coloration négative, ce virus se révèle constant; il est très probable, d'après les caractères morphologiques et évolutifs, qu'il s'agisse toujours du même virus.

Techniques. — Prélèvement de l'ascite par ponction au 8[e] jour, uniquement chez les souris où elle s'est développée convenablement : manipulations aseptiques vers 0°C; mélange des ascites, 120 ml en moyenne; centrifugation à 700 g, 10 mn; culot cellulaire suspendu en milieu Littlefield et Keller, ou PBS; homogénéisation au Potter; centrifugation différentielle, 700 g, 10 mn, 2 fois; 10 000 puis 20 000 g, 15 mn, éventuellement 105 000 g, 1 h. Coloration négative au phosphotungstate 4 %-sucrose 0,4 % (NaOH, pH 7,0). Microscope électronique (Hitachi HU 11 B, sous 75 kV). Certaines suspensions virales subissent l'action de RNase ou DNase [cristallisées, *Worthington*, 1 mg/ml ($MgSO_4$ $0,4.10^{-3}$ pour DNase)], pendant 14 h à 37°C, ou de l'eau distillée pendant 15 mn, ou des ultrasons pendant 2 mn (fréquence : environ 30 000).

1° *Extraction.* — Au cours de neuf expériences nous avons mis les virions en évidence chaque fois dans les fractions mitochondriales 10 000 et 20 000g; ils sont beaucoup moins nombreux à 105 000 g.

2° *Morphologie.* — Les virions (*fig.* 1, 17 et 26) groupés parmi des débris cellulaires vraisemblablement mitochondriaux, sont d'allure générale arrondie ou plus ou moins polygonale (*fig.* 26, *flèche blanche*). On y observe le *nucléoïde* et la *capside* avec ses *capsomères*. Ce qui frappe est le nombre relativement élevé de virions à nucléoïde vide, dont la cavité est remplie par le phosphotungstate. Dans ces virions vides, les capsomères sont vus comme dessinant une couronne équatoriale dentelée. Directement appliquée à leur base, apparaît la *couche interne*, tel un liseré granuleux clair (*fig.* 1 à 3, 15 et 23). Ces virions n'ont jamais d'enveloppe externe provenant de membranes cytoplasmiques.

3° *Nucléoïde.* — Nous avions noté, sur coupes ultrafines, sa dégénérescence spontanée dans les plages cytoplasmiques : quelques-uns des stades de cette régression sont saisis par la coloration négative (*fig.* 26). Le pourcentage du nombre des virions vides par rapport à celui des virions complets n'est pas inférieur à 23 % : il varie dans de larges limites selon les lots des prélèvements; il atteint 65 % (tableau). Le choc osmotique (*fig.* 4) semble augmenter le nombre des virions vides. Sous l'action des ultrasons, le virion

peut éclater et le nucléoïde s'écouler en une goutte (*fig.* 5, *flèche noire*) ou s'étaler en flaque [*fig.* 8, *flèche blanche*; comparer à figure 14 de (1″)]. Après action de la RNase (*fig.* 9, 10 et 11), l'ensemble des virions est dépourvu de nucléoïde; après celle de la DNase, les nucléoïdes des virions complets persistent (*fig.* 12) : ceci confirme la nature ribonucléique de ce nucléoïde. Certaines photographies semblent montrer que l'acide ribonucléique y est sous forme d'hélice (*fig.* 5, *flèche blanche* et *fig.* 22, *flèche*).

4° *Capside, capsomères, couche interne.* — La capside, qui donne au virion sa forme géométrique, persiste lorsque le nucléoïde a disparu. Il en est de même après action du choc hypotonique (*fig.* 4). Les ultrasons la détruisent, les capsomères formant des lambeaux (*fig.* 5, 6, *flèche* et 7, *flèche*), ou des flaques (*fig.* 8, *flèche noire*). La couche interne résiste et peut se plisser en accordéon (*fig.* 6, *en haut*); les nucléases ne l'attaquent pas (*fig.* 10 à 12).

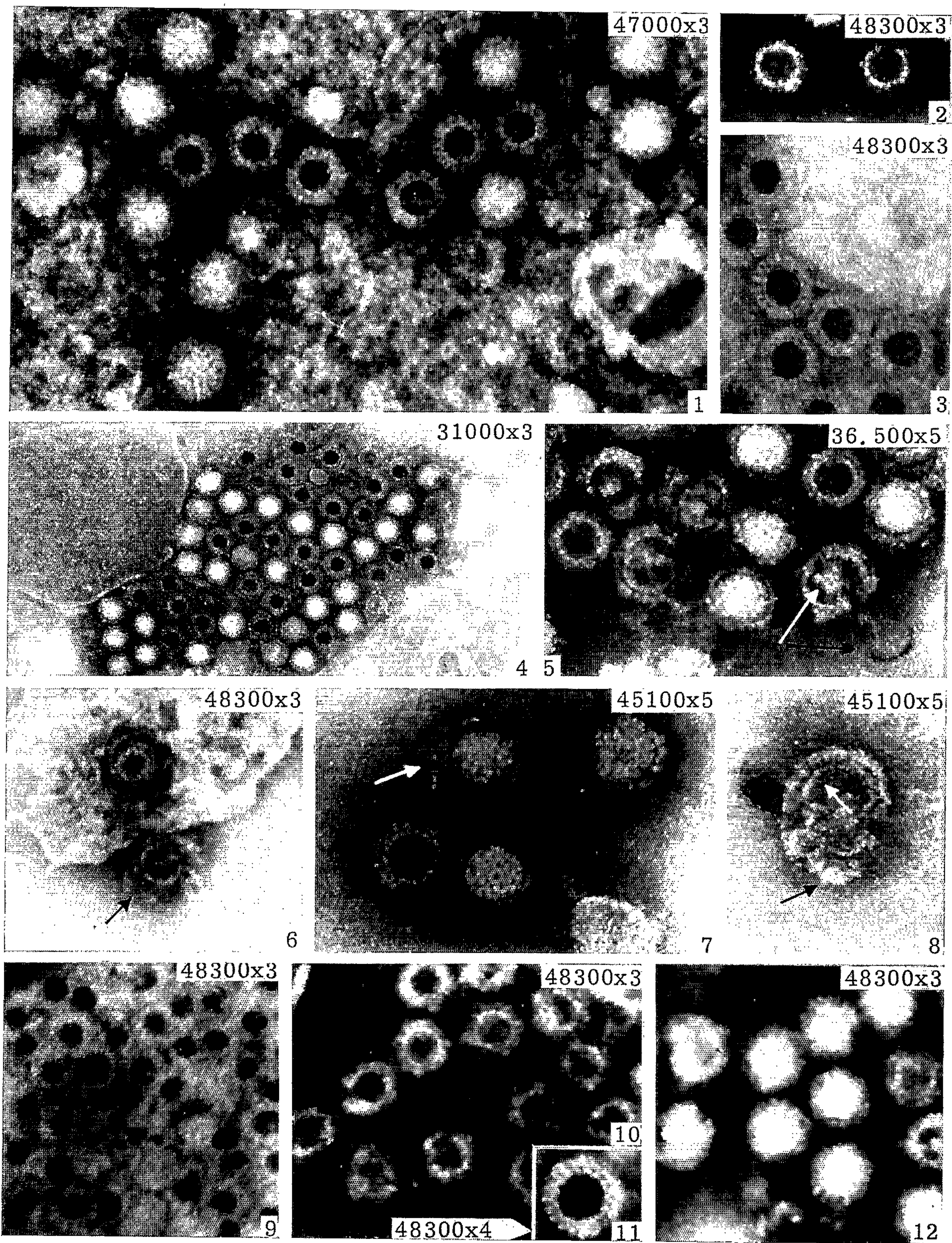
Les capsomères (*fig.* 13 à 27) sont prismatiques, creux, avec un orifice externe visible sous diverses incidences à la surface des virions complets (*fig.* 16 et 17, *flèche* qui indique un orifice en position exactement polaire, *fig.* 26 et 27, *flèche commune*). Selon leur position, les capsomères sont hexagonaux ou pentagonaux; de telles structures polygonales apparaissent surtout lorsqu'ils constituent des groupes distincts (*fig.* 23 et 24, *flèches*), que ce groupement résulte ou non d'artefact. Ils sont constitués de sous-unités jointives (*fig.* 24, *flèche pointillée* : capsomère pentagonal formé par cinq sous-unités, *fig.* 25, *flèche* : autre capsomère pentagonal). A la périphérie des virions vides, on voit en coupe optique que la cavité interne est tubulaire et ouverte à l'extérieur (*fig.* 14, 15 et 16, *flèches*).

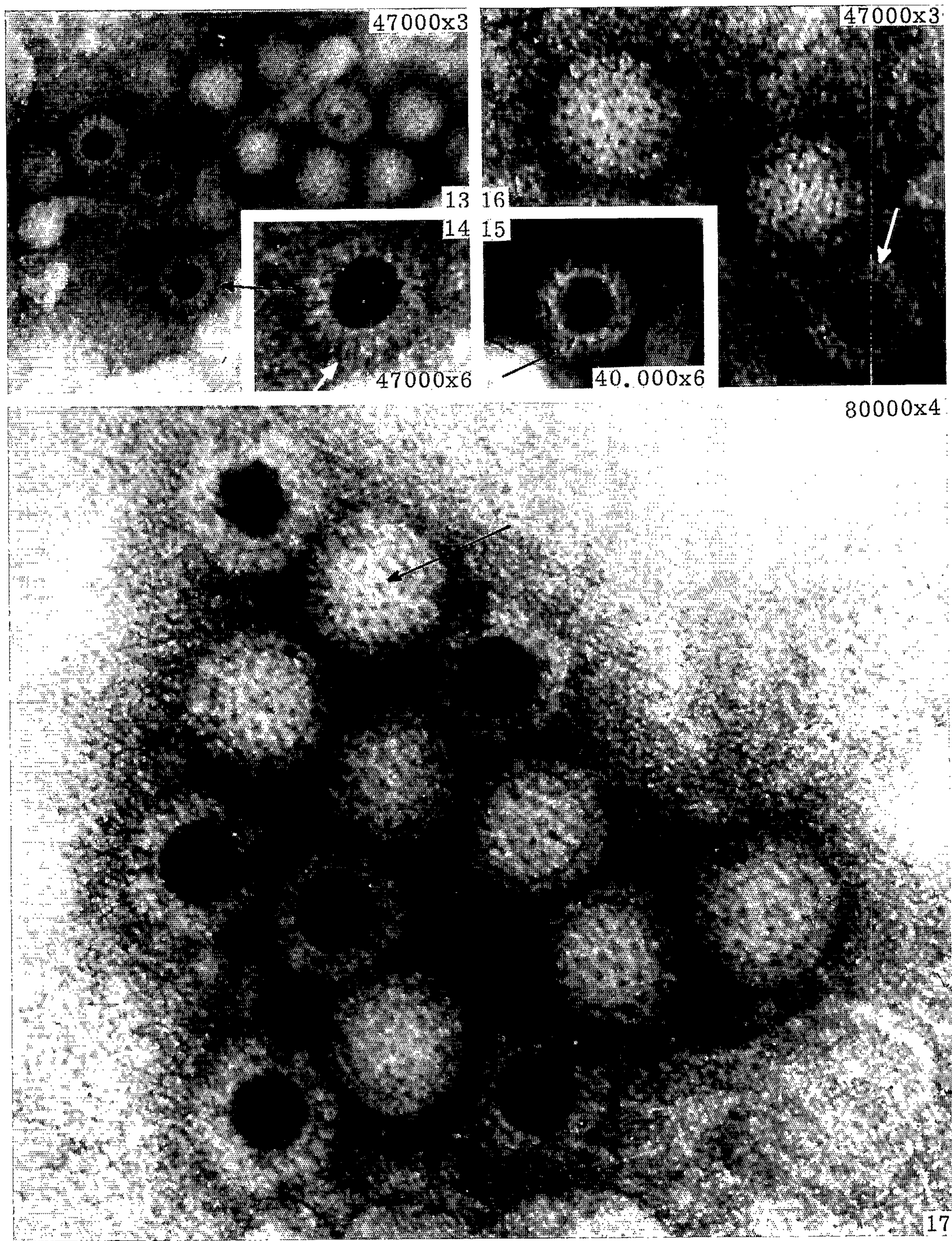
La région basale des parois des capsomères offre un renforcement corpusculaire paraissant double en coupe optique (*fig.* 16, *flèche*, *fig.* 24, *flèche en haut*). De tels corpuscules alignés à la base de l'ensemble des capsomères donnent l'illusion d'une couche cohérente, qui se trouve coïncider avec la *couche interne* des auteurs. Nous inclinons à admettre que celle-ci représente, ici, une zone de corpuscules (ils peuvent correspondre à des sous-unités différenciées) qui confèrent de la rigidité à la région d'implantation des capsomères sur le nucléoïde.

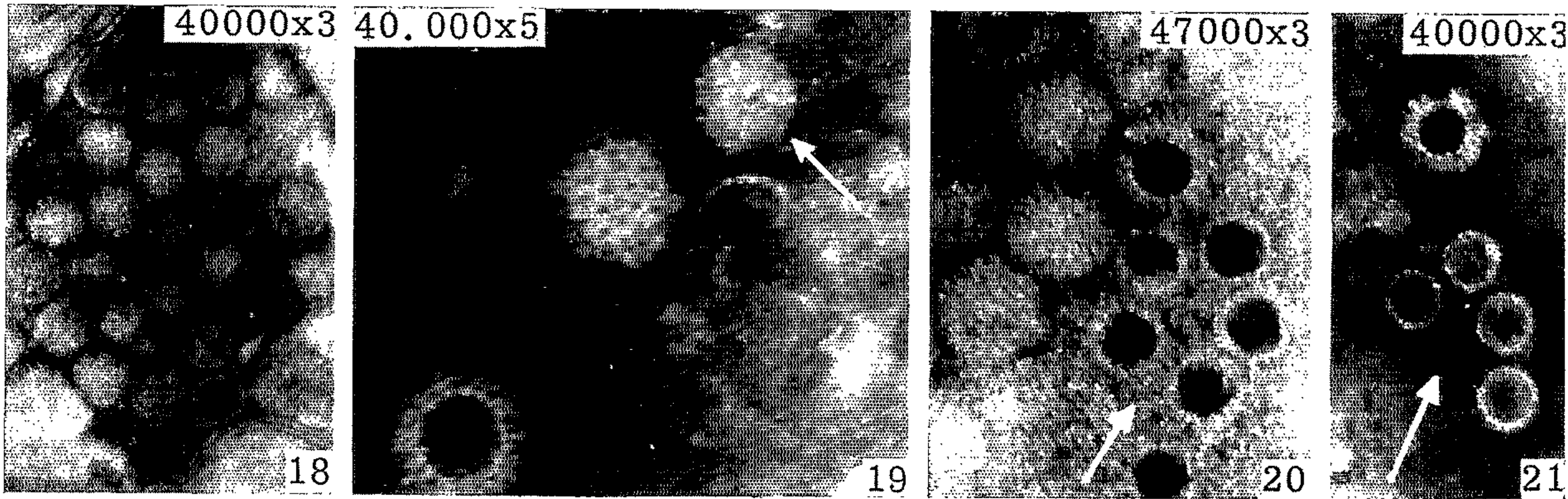
5° *Virions nus.* — Dans chaque prélèvement se remarquent des virions en petit nombre dont les capsomères sont vestigiaux ou absents, mais dont

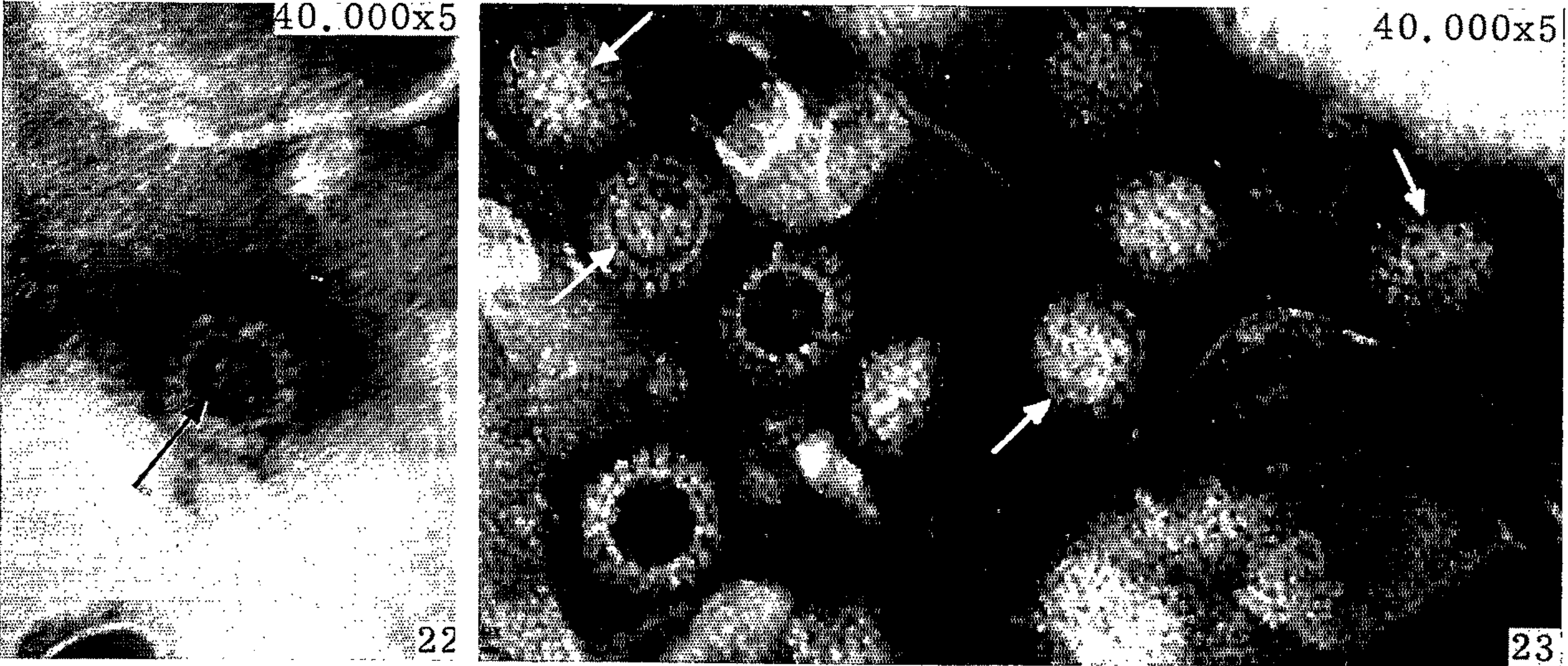
EXPLICATIONS DES PLANCHES.

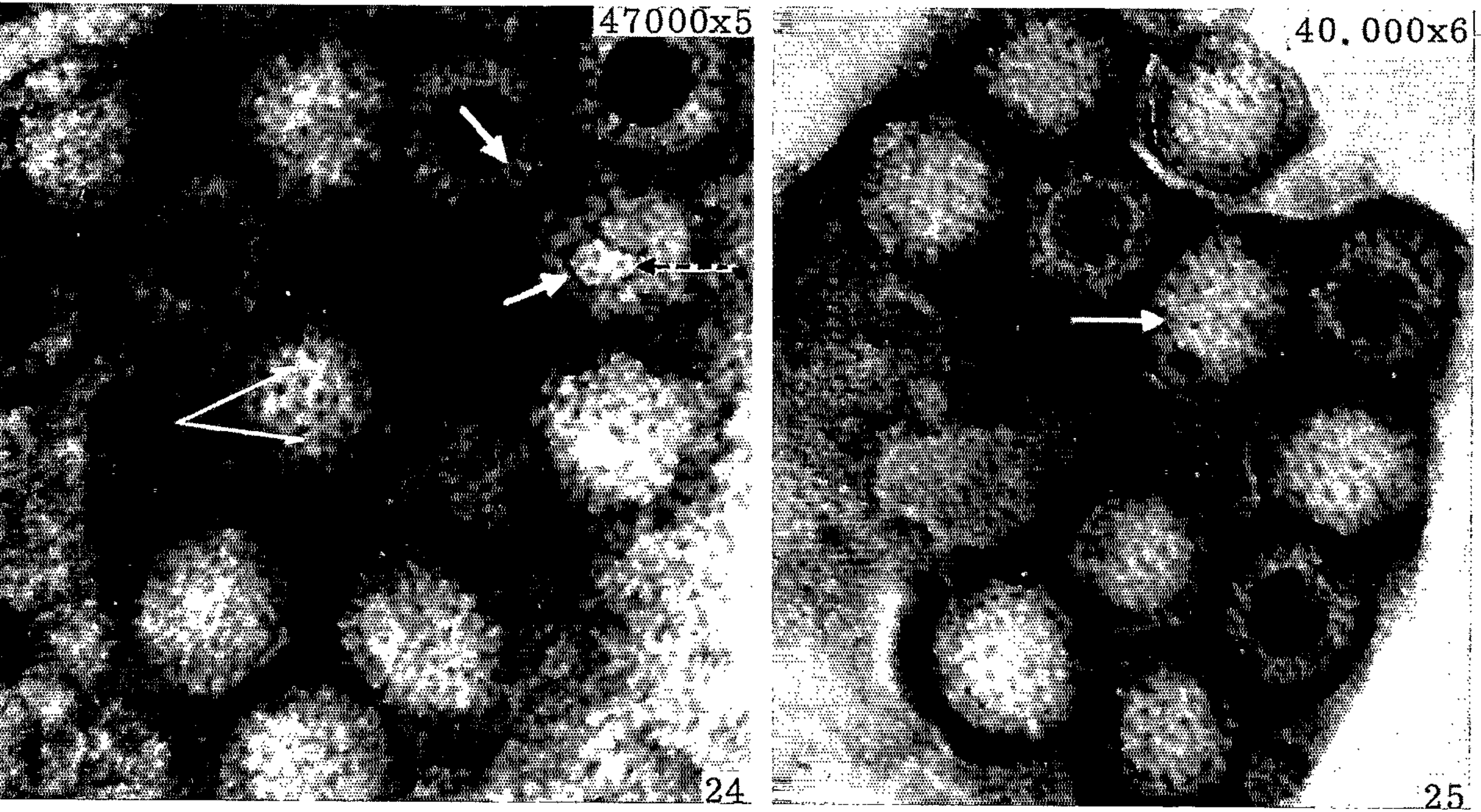
Photographies au microscope électronique du virus ribonucléoprotéique associé à la cellule du carcinome ascitique Krebs 2, après coloration négative au phosphotungstate-sucrose. *Explications dans le texte. Fig.* 4, action de l'eau distillée; *fig.* 5 à 8, action des ultrasons; *fig.* 9 à 11, action de la RNase; *fig.* 12, action de la DNase; *fig.* 18 à 21, *virions nus; fig.* 28, schéma du réovirus icosaédrique à 92 capsomères.

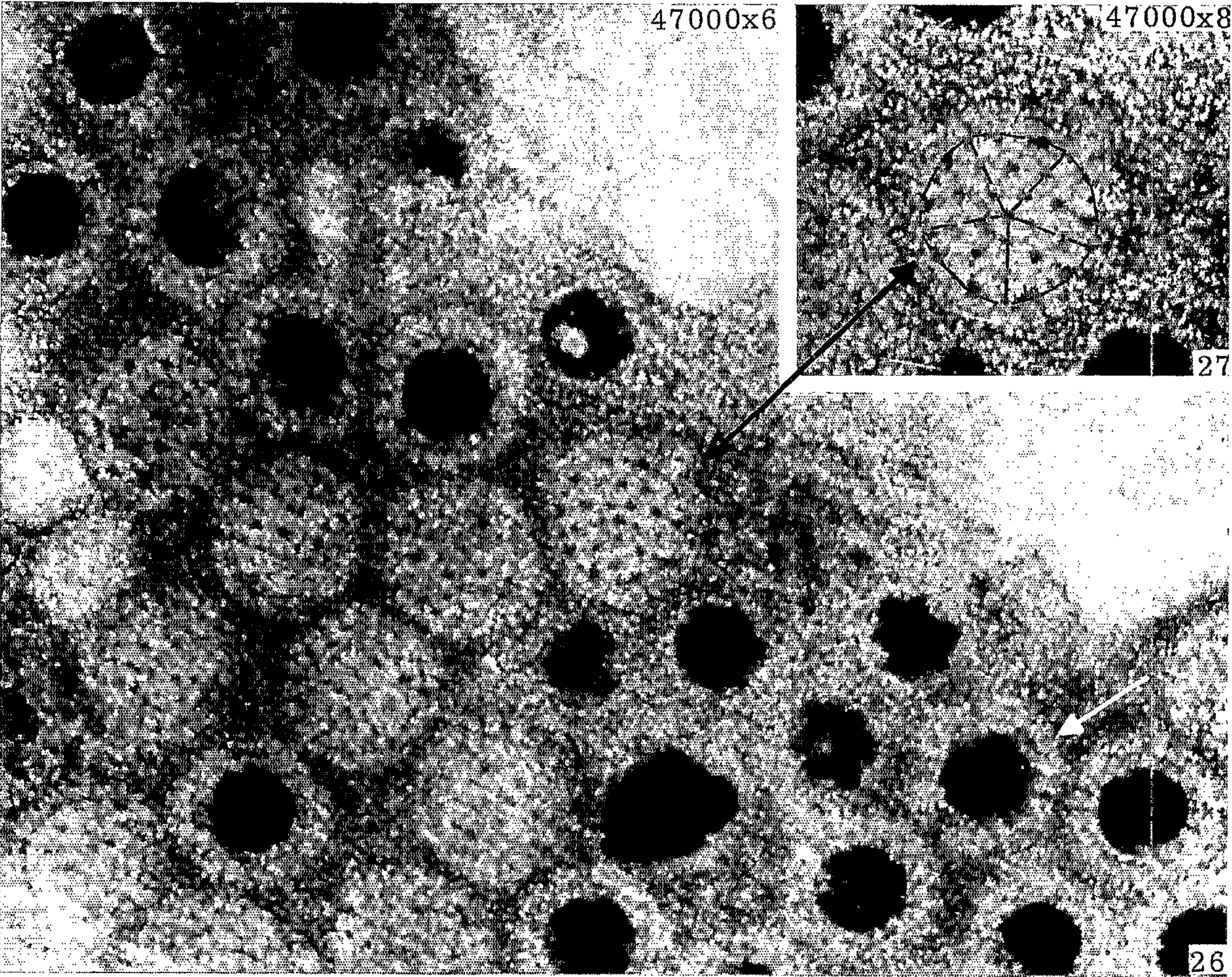

47000x3
1
48300x3
2
48300x3
3
31000x3
4
36.500x5
5
48300x3
6
45100x5
7
45100x5
8
48300x3
9
48300x3
10
48300x4
11
48300x3
12

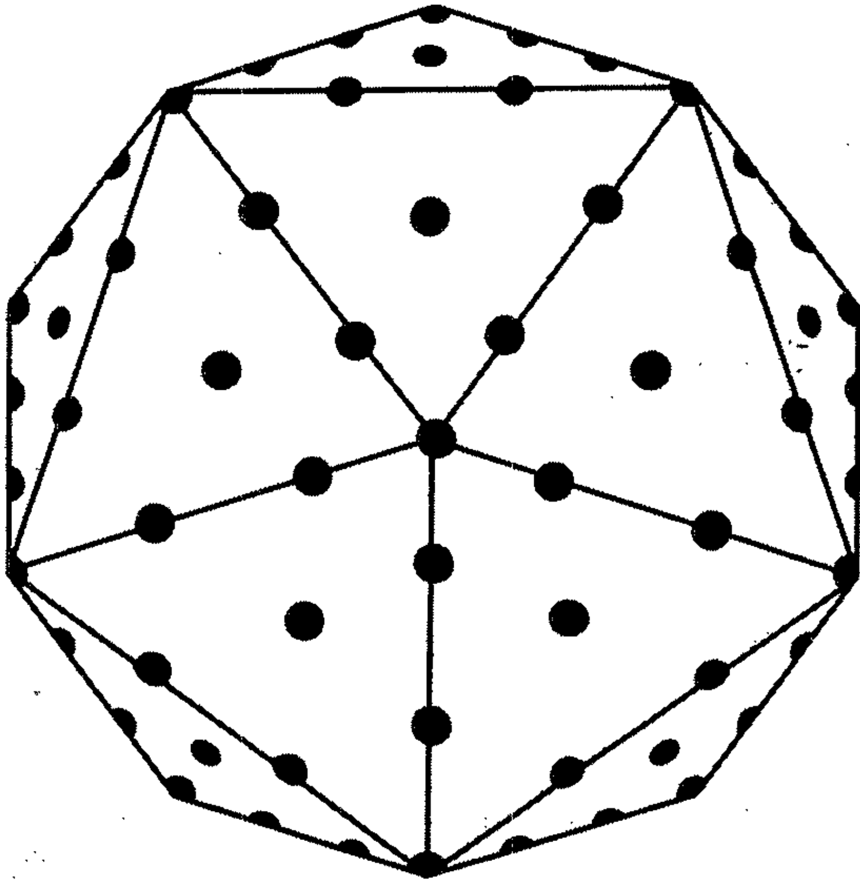

47000x3
47000x3
13
16
14
15
47000x6
40.000x6
80000x4
17


40000x3
18
40. 000x5
19
47000x3
20
40000x3
21


40. 000x5
22
40. 000x5
23


47000x5
24
40. 000x6
25


47000x6
47000x8
27
26


100 Å
28

la couche interne persiste : nous les appellerons *virions nus* (*fig.* 18 à 21, *flèches*). Le reste de leur organisation, leurs caractéristiques de taille (*tableau*) montrent qu'il y a grande probabilité pour qu'ils appartiennent au type du virus étudié. Ils sont pourvus d'un nucléoïde (*fig.* 18 et 19, *flèche*), ou sont souvent vides (*fig.* 20 et 21). De rares intermédiaires à capsomères plus ou moins réduits existent entre virions complets et virions nus à nucléoïdes. Il peut s'agir de dégénérescence des capsomères (pourraient-ils régénérer ?). Puisque les corpuscules de base, au niveau de la couche interne, persistent, on est conduit à se demander si ceux-ci ne jouent pas un rôle dans la différenciation des capsomères ?

Séries	Virions mesurés	Taille moyenne	Tailles extrêmes	Nucléoïde ϕ moyen	Capside				% Virions vides	Virions nus			
					Epais.×	Couche interne ϕ moy.	Couche interne Epais.×	Capsomère long. hors couche int.×		Virions mesurés	Taille moy.	Nucléoïde ϕ moy.	Couche interne Epais.
I	25	558	452-593	338	110	430	46	64	39,5 (325)*	(absents)			
II	21	609	483-793	287	-	-	-	-	23 (108)*	(absents)			
III	14	750	690-793	-	-	-	-	-	-	16	483	404	39
IV	237•	734•	655-828 (23)▲	410•	162•	525•	58•	104•	65 (340)*	3	483	387	48
V	10	686	638-730	385	151	500	58	93	46 (76)*	23	507	395	56
VI	95•	755•	691-815 (16)▲	388•	184•	511•	62•	122•	35 (172)*	22	500	400	50
VII	129•	728•	644-871 (31)▲	376•	176•	503•	64•	112•	40 (605)*	31	500	382	59
VIII	68•	767•	691-833 (18)▲	390•	188•	516•	63•	125•	62 (474)*	70	494	404	45
Moyenne		746		391	177	513	61	115	-	-	494	395	49

• Mesures utilisées ; ▲ Intervalle de variation % par rapport à la moyenne ; × Calculée ; * Virions comptés.
De plus, d'après un nombre faible de mesures : largeur des capsomères, ordre de 85 Å ; ϕ de l'orifice, ordre de 45 Å.

6° *Mensurations*. — Les mesures portent sur 764 virions, en huit séries; seules sont retenues les séries où le nombre des virions peut être statistiquement suffisant. L'erreur calculée est de 7 %, soit ± 25 Å pour la taille des virions. Les dimensions des virions complets ou vides, ou nus, sont les mêmes après traitement par les nucléases.

La coloration négative révèle, ici, des variations de taille considérables selon les séries (comme le sont aussi, d'ailleurs, les variations de taille des cellules ascitiques Krebs 2) : dans les séries retenues l'intervalle de variation par rapport à la moyenne est, pour la taille moyenne, de 5 %; pour les tailles extrêmes il atteint 30 %. Ces différences portent corrélativement sur toutes les structures d'un même virion. On ne met pas en évidence l'existence de classes de virions.

7° *Structure cristallographique*. — Elle est déterminée par la position relative des orifices des capsomères, marqués par le phosphotungstate. On observe que la plupart des capsomères sont entourés par six autres,

tandis que certains le sont par cinq autres. Ces dispositions sont particulièrement visibles dans les groupes individualisés de capsomères (*fig.* 24, *flèche double*, limitant un groupe de 6 autour d'un central). Sur certains virions (*fig.* 26. *flèche commune* avec *fig.* 27, même virion plus grossi portant un schéma en surcharge), un capsomère est situé au centre d'un pentagone formé par cinq capsomères voisins; ceux-ci matérialisent les arêtes d'un polyèdre sur lesquelles on dénombre quatre capsomères; un autre se trouve au centre de chaque facette triangulaire délimité par les arêtes. Une telle répartition caractérise l'existence de symétries d'ordre 5, 3 et 2. Ainsi, le schéma du virion est celui d'un icosaèdre (*fig.* 28); nous figurons, en tenant compte des grandeurs et positions relatives, les arêtes et les orifices des capsomères représentés par un point; nous plaçons un sommet au centre, faisant apparaître la symétrie d'ordre 5; les axes d'ordre 3 passent par le point central des faces triangulaires et ceux d'ordre 2 par le milieu des arêtes. Par la formule $10x(N-1)^2+2$, où $x=1$ [d'après la disposition des capsomères (2*)], n étant le nombre des capsomères par arête (soit 4), nous pouvons considérer que le virion possède 92 capsomères.

Discussion. — Le virus voisin de 75 mμ, icosaédrique, à quatre capsomères par arête (92 capsomères creux), avec un nucléoïde à RNA d'environ 39 mμ, hôte constant (et nullement « latent ») de la cellule du carcinome ascitique Krebs 2 de notre souche, présente les caractères de structure conférés par les auteurs (2) au groupe des *Réovirus*.

La fragilité du nucléoïde pourrait expliquer certains résultats de l'étude expérimentale que nous poursuivons sur les propriétés de ce réovirus.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) J.-André Thomas : *a. Comptes-rendus*, 258, 1964, p. 393 et *b.* 261, 1965, p. 1140.

(2) *Voir principalement* : A. B. Sabin, *Science*, 130, 1959, p. 1387; A. Klug et D. L. D. Caspar, *Adv. in Virus Res.*, 7, 1960, p. 225, *R. W. Horne et P. Wildy, *Virology*, 15, 1961, p. 348; J. S. Rhim, K. O. Smith et J. L. Melnick, *Virology*, 15, 1961, p. 428; W. Bernhard et P. Tournier, *Cold Spring Harbor Symp. on Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 68; D. L. D. Caspar et A. Klug, *Cold Spring Harbor Symp. on Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 1; P. J. Gomatos, I. Tamm, S. Dales et R. M. Franklin, *Virology*, 17, 1962, p. 441 et *Feder. Proc.*, 21, 1962, p. 464; L. E. Jordan et H. D. Mayor, *Virology*, 17, 1962, p. 597; A. Lwoff, R. Horne, et P. Tournier, *Symp. on Quant. Biol. Cold Spring Harbor*, 27, 1962, p. 51, *voir aussi : Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4225; C. Vasquez et P. Tournier, *Virology*, 17, 1962, p. 503; C. H. Andrewes et coll., *Virology*, 21, 1963, p. 516; D. S. Bocciarelli, *Progr. in Biophysics and Mol. Biol.*, 15, 1965, p. 149.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur, 7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

IMMUNOLOGIE. — *Détermination du taux de mortalité des germes ingérés par des polynucléaires de Cobaye normal. Expériences avec le staphylocoque et le bacille typhique.* Note (*) de Mme **Monique Pelletier** et M. **Albert Delaunay**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La mesure du taux de mortalité des germes après ingestion par des phagocytes (polynucléaires ou macrophages) pose des problèmes techniques difficiles. Une nouvelle méthode est ici décrite dont l'originalité consiste à ensemencer directement, sur un milieu de culture solide, un prélèvement de la préparation entière où s'est déroulé le processus phagocytaire. C'est une méthode simple puisqu'elle évite, avant l'ensemencement, d'une part, la destruction par un artifice (e. g. antibiotiques) des germes encore en position extracellulaire et, de l'autre, une désintégration préalable (par un moyen ou un autre) des cellules qui ont phagocyté. Elle est aussi, comme l'indiquent les résultats exposés, d'une grande précision.

On tend à distinguer à l'heure actuelle, dans tout processus phagocytaire, trois étapes successives : l'accolement du corps étranger à la cellule, son ingestion, enfin sa digestion. L'étape la mieux connue est la seconde, car elle fut la plus simple à étudier, mais la plus importante est certainement la dernière, d'où le nombre croissant de travaux qui lui ont été consacrés ces dernières années [(1) à (7)]. Elle offre, malheureusement, un certain nombre de difficultés d'ordre technique; encore aujourd'hui, aucune méthode de mesure de survie des germes en position intracellulaire ne peut être considérée comme étant, à la fois, pratique et sûre. Une coloration des germes phagocytés n'est pas capable de renseigner fidèlement sur leur degré de vitalité. L'emploi d'isotopes n'est pas à la portée de tous les laboratoires... Les méthodes les plus récentes recommandent, toutes, un ensemencement sur gélose après élimination des germes qui n'ont pas été ingérés et une destruction des cellules phagocytaires par la chaleur, des séries de congélations et décongélations successives, une désintégration par des billes de verre ou encore par la saponine. Nous nous sommes demandé si ces deux ordres de manipulations, qui compliquent beaucoup la tâche de l'opérateur, étaient vraiment indispensables. Les résultats que nous rapportons ci-dessous répondent par la négative. Ils montrent aussi que la méthode ainsi simplifiée est fidèle. A une condition, toutefois, *c'est de travailler dans des conditions standard très strictes.* On nous permettra donc, dans cette Note, d'insister sur la partie technique.

A. Méthode de mesure. — 1. *Préparation des phagocytes.* — Toutes nos expériences ont été faites avec des polynucléaires de Cobaye, ces cellules provenant du péritoine enflammé par une injection préalable d'un bouillon de culture stérile. Les cellules présentes dans l'exsudat péritonéal étaient lavées trois fois par de l'eau physiologique puis remises en suspension dans une quantité d'eau physiologique stérile, suffisante pour que soit finalement obtenue une concentration de $5 \cdot 10^7$ cellules/ml.

2. *Préparation des germes.* — Le germe à examiner, provenant d'une culture de 18 h en tube de gélose, est mis en suspension dans 10 ml d'eau physiologique stérile et 1 ml de la suspension ainsi obtenue sert à ensemencer 100 ml d'un milieu de culture semi-synthétique à l'hydrolysat de caséine. Le ballon contenant ce milieu est laissé 5 h à 37°. Ce laps de temps écoulé, le ballon est repris et soigneusement agité à la main. 2 ml de culture sont alors prélevés et déposés, à raison de 1 ml par tube, dans deux tubess à centrifuger stériles qui contenaient déjà 9 ml d'eau physiologique. Ici, une remarque importante : *toutes les manipulations ultérieures, jusqu'au moment des dilutions, doivent être faites dans ces deux tubes.*

3. *Mise en route du processus phagocytaire* in vitro. — Les germes sont lavés trois fois par de l'eau physiologique et le dernier culot est repris par 1 ml de sérum frais de Cobaye. Après cela, sont ajoutés, dans le tube n° 1, 1 ml d'eau physiologique, dans le tube n° 2, 1 ml de la suspension phagocytaire préparée comme nous l'avons dit plus haut. Les tubes n°s 1 et 2 sont déposés dans un bain-marie à 37° et soumis à une agitation douce pendant 30 mn (dans quelques cas, le temps d'incubation a été porté à 1 ou 2 h).

4. *Ensemencement des préparations sur gélose.* — Le temps d'incubation une fois écoulé, les deux tubes sont repris et reçoivent chacun 8 ml d'eau physiologique. A partir de cette dilution 10^{-1}, de nouvelles dilutions sont faites, jusqu'à 10^{-8} et — nouvelle remarque importante — *en utilisant, pour chaque dilution, une pipette nouvelle.* L'opération achevée, 0,5 ml des cinq dernières dilutions (10^{-5}, 10^{-6}, $10^{-6,5}$, 10^{-7} et 10^{-8}) sont prélevés et déposés dans le fond de boîtes de Pétri en matière plastique (deux boîtes pour chaque dilution). Dans ces mêmes boîtes est coulée de la gélose maintenue liquide à 45°C. Les boîtes sont agitées par rotation sur une surface plane. Une fois le milieu refroidi, elles sont déposées, à 37°.

5. *Numération des colonies. Mesure du taux de mortalité des germes.* — La numération des colonies qui ont pris naissance dans la gélose est faite après 24 h de séjour à l'étuve. Un délai plus grand, d'après notre expérience, ne paraît pas recommandable, le nombre des colonies n'augmentant guère au-delà de ce délai. La numération achevée, le calcul de la concentration en germes est fait d'après la formule suivante $(X \times 2) \times 10^{n}$ où X représente le nombre de colonies comptées et 10^{n} la dilution correspondante. Il suffit alors de comparer les deux nombres [celui obtenu après ensemencement de germes qui n'ont pas été en contact avec des cellules (tube n° 1) et celui qui correspond à l'ensemencement germes + cellules (tube n° 2)] pour pouvoir déterminer le nombre de germes viables après phagocytose, autrement dit le taux de mortalité des germes phagocytés. Ainsi, admettons que nous avons pu fixer à 1 000 000 le nombre de germes présents dans le tube n° 1, et à 400 000 dans le tube n° 2, nous pouvons conclure que

sur 1 000 000 de germes, 600 000 ont été tués par les cellules. Le taux de mortalité peut être estimé, en ce cas, à 60 %.

B. Expériences avec le staphylocoque et le bacille typhique. — On imagine bien que la mise au point de la méthode que nous venons de décrire n'a pas été sans nécessiter de notre part beaucoup de tâtonnements. Mais, telle qu'elle est aujourd'hui, nous pouvons affirmer qu'elle est d'une précision remarquable. *A la condition d'opérer exactement comme nous l'avons dit*, les résultats sont parfaitement reproductibles. D'une expérience à l'autre, les différences que nous avons trouvées dans le nombre des germes témoins n'ont jamais excédé 20 % (ainsi, pour trois expériences : 140 120 000, 183 300 000 et 150 200 000 germes/ml). D'autre part, les différences que nous avons été conduits à observer dans deux boîtes qui avaient été ensemencées avec la même dilution ont toujours été inférieures à 10 et même à 5 % (110 et 120 colonies, 45 et 50, 10 et 11).

Nous avons réuni, dans le tableau I, les résultats d'une expérience faite avec le staphylocoque et le bacille typhique. Six expériences au total ont été faites avec chacun de ces germes. Les résultats, en tous cas, ont été du même ordre.

Tableau I.

Nombre de colonies (staphylococcus aureus *ou bacille typhique* 0901) *observé sur boîtes de gélose, après ensemencement du contenu des tubes où avait eu lieu, ou non, un processus phagocytaire.*

	Nombre des germes.			
Nature des germes.....	*Staphylococcus aureus.*		Bacille typhique 0901.	
Dilutions.	Germes seuls.	Germes en présence de phagocytes.	Germes seuls.	Germes en présence de phagocytes.
10^{-6}.............	365	167	70	39
$10^{-6,5}$............	–	–	34	19
10^{-7}.............	36	17	7	4
10^{-8}.............	3	2	–	–

La lecture de ce tableau et le bref calcul que nous avons indiqué plus haut conduisent à l'obtention des chiffres suivants :

— *Dans le cas du staphylocoque :*

Nombre de germes viables en l'absence de phagocytose : 717 500 000;
Nombre de germes viables après phagocytose : 381 000 000
(soit un pourcentage de germes morts de 46 %).

— *Dans le cas du bacille typhique :*

Nombre de germes viables en l'absence de phagocytose : 138 600 000;
Nombre de germes viables après phagocytose : 78 600 000
(soit un pourcentage de germes morts de 43 %).

Les pourcentages obtenus au cours des six expériences que nous avons faites avec les mêmes germes ont été les suivants :

— *Dans le cas du staphylocoque :* 50, 57, 56, 46, 57 et 46 %.

— *Dans le cas du bacille typhique :* 57, 46, 41, 51, 48 et 43 %.

Soit un pourcentage moyen, pour le staphylocoque, de 52 % et, pour le bacille typhique, de 47 %.

Ces chiffres sont valables pour une incubation *in vitro* qui n'excède pas 30 mn. Le tableau II montre qu'ils ne sont pas très différents après un temps d'incubation plus long.

TABLEAU II.

Nature des germes phagocytés.	Durée de la phagocytose.		
	30 mn.	1 h.	2 h.
Staphylococcus aureus	56 %	54 %	57 %
Bacilles typhiques 0901	51 %	54 %	47 %

Toutes nos expériences en cours comportent seulement un temps d'incubation de 30 mn.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) W. BRUMFITT et A. A. GLYNN, *Brit. J. Exp. Path.*, 42, 1961, p. 408.
(2) Z. A. COHN et S. I. MORSE, *J. Exp. Med.*, 100, 1959, p. 419; 117, 1963, p. 27 et 43.
(3) C. R. JENKIN, *Brit. J. Exp. Path.*, 44, 1963, p. 47.
(4) G. B. MACKANESS, *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 35.
(5) A. L. OLITZKI, D. GODINGER et Z. GERSHON, *Path. Microbiol.*, 27, 1964, p. 175.
(6) M. G. SHAYEGANI, F. A. KAPRAL et S. MUDD, *J. Immunol.*, 93, 1964, p. 88.
(7) H. SMITH et R. B. FITZGEORGE, *Brit. J. Exp. Path.*, 45, 1964, p. 174.

(C. N. R. S. et Institut Pasteur, Service de Pathologie expérimentale.)

CYTOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Ultrastructure de tumeurs adénohypophysaires de type gonadotrope résultant des actions combinées du radioiode* (^{131}I) *et de la chlorpromazine*. Note (*) de MM. **Claude Théret**, **Pierre Lalégerie** et **Edmond Tamboise**, présentée par M. Léon Binet.

L'obtention systématique de volumineuses tumeurs adénohypophysaires thyréotropes est facile à réaliser chez la Souris C 57/Bl. par radiothyroïdectomie avec des doses modérées de radioiode (^{131}I).

Nous avons réalisé une étude préalable de telles tumeurs en microscopie électronique ([1]) et vu que le type cellulaire à granulations thyréotropes se maintenait longtemps dans le tissu néoformé en raison de la sollicitation exagérée en thyréotrophine par la thyroïde bloquée ([2]).

Il arrive que ces tumeurs révèlent quelques plages cellulaires dont les granulations sont typiquement celles de cellules gonadotropes. (Les effets hormonaux gonadotropes de certaines tumeurs thyréotropes ont été signalés par Messier et Furth).

Dans une seconde expérience, nous avons bloqué l'hypothalamus de souris C 57/Bl. par une intoxication chronique à la chlorpromazine tout en pratiquant les mêmes doses de radioiode qui avaient incité la tumorisation thyréotrope dans la précédente expérience.

Au lieu d'une transformation tumorale systématique des adénohypophyses des souris ainsi traitées nous n'avons trouvé, au bout d'un an, que 40 % des animaux porteurs de tumeurs hypophysaires de taille nettement inférieure à celle des tumeurs thyréotropes typiques. Le restant du lot ne montrait qu'une légère augmentation de volume de l'adénohypophyse sans déformation ni nécrose.

Examinées au microscope électronique, les tumeurs obtenues se révèlent comme entièrement composées de cellules-souches néoformées et de cellules matures répétant le mode de granulation des deux types cellulaires gonadotropes ICSH et FSH.

Les cellules tumorales jeunes (*pl.* I) sont reconnaissables à leur rapport nucléocytoplasmique très élevé, à leur gros noyau sphérique et à l'apparition rapide de granulations caractéristiques. Ici, il s'agit d'éléments de type ICSH dont les granulations denses, inégales, très osmiophiles, sans sac périgranulaire sont groupées en agrégats qui permettent de les identifier habituellement dans l'adénohypophyse normale. Ces cellules peuvent atteindre un très grand développement et se remplir de granulations d'une manière bien plus considérable que ne le ferait une cellule normale homologue (partie gauche de la planche II). Toutes les cellules néoformées ne sont pas également capables de subir une maturation complète. Elles sont alors hypogranulées avec un réticulum endoplasmique composé de sacs

distendus figurant l'équivalent d'une cellule de castration (droite de la planche II).

Le second type cellulaire gonadotrope est numériquement moins important. On y reconnaît des granulations FSH médiocrement osmiophiles, entourées normalement d'un sac périgranulaire (*pl.* III). Leur maturation n'est pas toujours parfaite et le contenu du grain est le plus souvent beaucoup moins bien structuré que celui des granulations des cellules FSH normales (bas de la planche III).

Ces tumeurs possèdent parfois aussi quelques cellules différenciées dans le sens thyréotrope. Ainsi la planche IV montre à la fois un élément différencié dans le sens ICSH, un second dans le sens FSH, au contact d'une cellule porteuse de très petites granulations identiques aux granulations TSH des tumeurs thyréotropes ([1]). Les cellules souches néoformées qui assurent l'expansion du tissu tumoral possèdent un volumineux noyau, un cytoplasme rare et encore agranulaire, souvent porteur d'une formation ciliaire (cellule NEO de la planche IV). L'évolution des cellules à différenciation gonadotrope se fait vers la dégénérescence en passant par un stade dégranulé avec surcharge du réticulum endoplasmique ce qui assimile ces cellules à celles qui apparaissent après une simple castration chirurgicale (cellule CAST de la planche IV).

L'étude du mécanisme responsable de la déviation gonadotrope de tumeurs adénohypophysaires apparues après radioiode a été faite en détail dans un autre Mémoire ([3]). Brièvement, nous signalons ici les hypothèses pouvant en rendre compte.

La chlorpromazine déprime l'activité respiratoire de toutes les cellules. Les cellules endocrines et surtout les cellules nerveuses sont particulièrement sensibles. Cette dépression est ressentie inégalement par les tissus des récepteurs périphériques (thyroïde, gonades) et par les centres hypothalamiques.

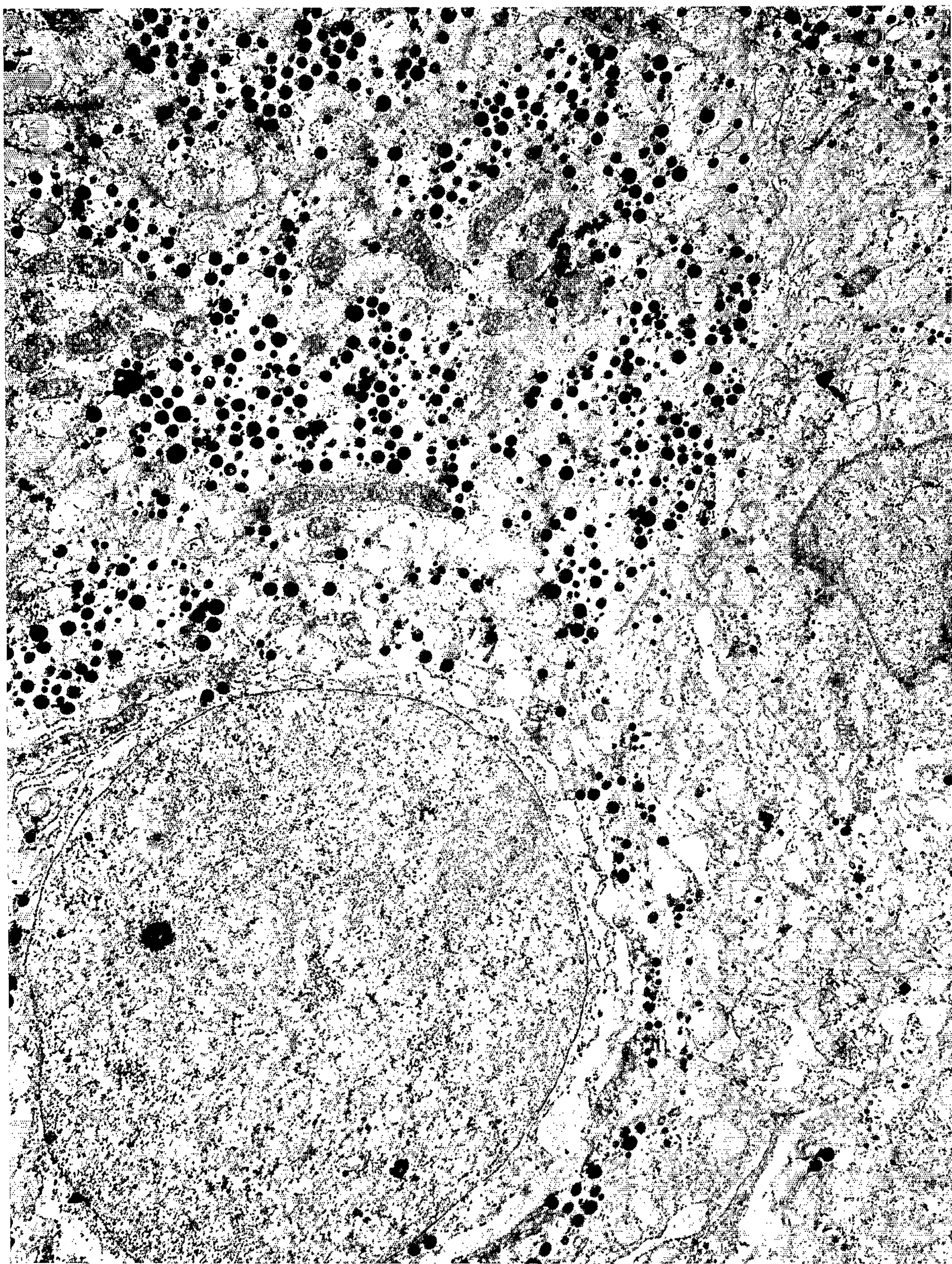
L'appel thyroïdien après radioiode ne paraît plus transmis par le relais hypothalamique avec la même intensité ce qui se traduit par une différenciation médiocre des cellules souches dans le sens thyréotrope.

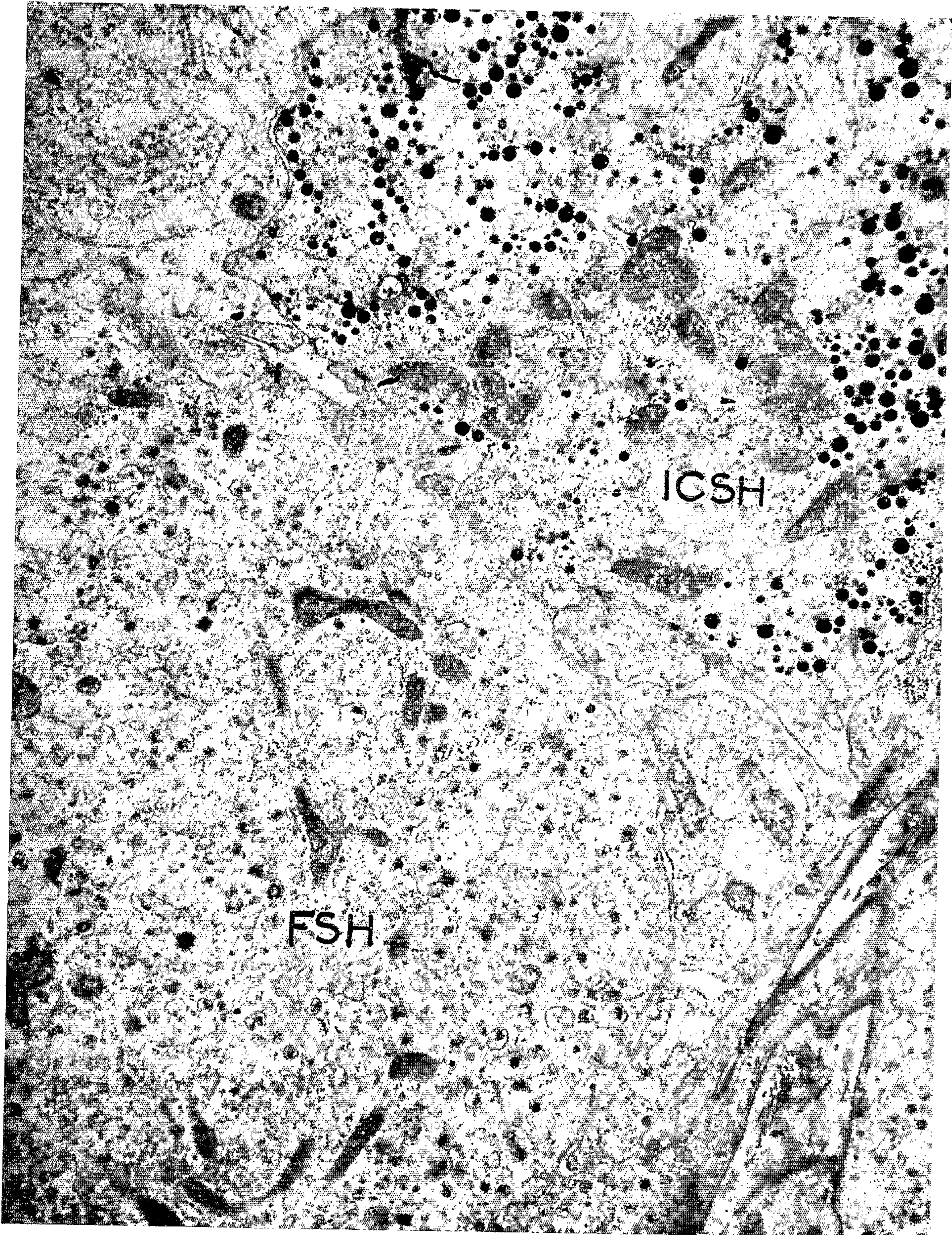
Par contre, la baisse des fonctions testiculaires devient compétitive et un phénomène semblable de demande accrue en gonadotrophine s'installe de la même manière que celui qui — au niveau de la thyréotrophine — est causé par la thyroïde bloquée dans le cas du seul radioiode.

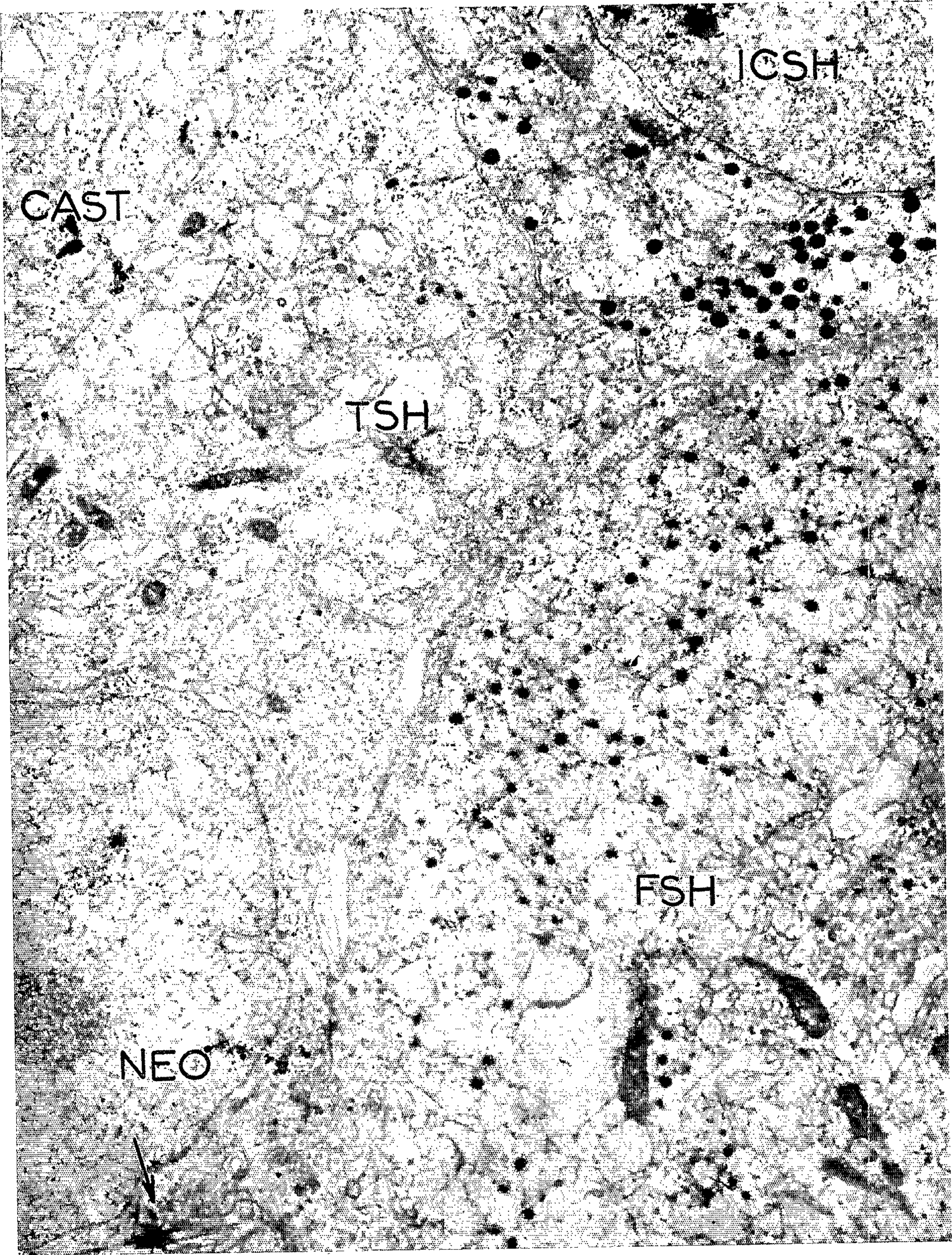
Ce schéma n'explique pas cependant le fait que la somatotrophine — dont on sait qu'elle échappe en grande partie au blocage chlorpromazinique — ne donne naissance qu'à une hyperplasie compensatrice relative de la lignée somatotrope sans tendance véritable à la déviation tumorale. D'ailleurs le blocage hypothalamique est loin d'être complet car on n'assiste pas à la libération du centre freinateur de la prolactine et, partant, à une hyperplasie de la lignée cellulaire correspondante : les cellules à prolactine sont tout à fait absentes de ces tumeurs.



Planche II.




ICSH
FSH


ICSH
CAST
TSH
FSH
NEO

De même, les cellules corticotropes sont également absentes malgré la dépression surrénalienne reconnue.

Ces premières constatations — faites uniquement sur le plan morphologique en microscopie électronique — permettent au moins de repousser la notion ancienne et globale d'adénome chromophobe qui s'appliquait indifféremment à toutes les tumeurs adénohypophysaires expérimentales. Elles montrent qu'après radioiode le tissu tumoral n'est pas exclusivement formé par l'aboutissement de la transformation univoque dans le sens thyréotrope des cellules-souches sollicitées — ici plus faiblement — par la thyroïdectomie mais que les éléments indifférenciés sont également sensibles — s'il existe un hypogonadisme chronique — et qu'un certain nombre s'oriente alors vers le type spécifique correspondant.

Dans de telles tumeurs, le rapport entre l'organe-cible et la trophine spécifique demeure. La microscopie électronique le prouve qui montre des ultrastructures caractérisant les supports sécrétoires des gonadotrophines. Comme pour les cellules thyréotropes, les éléments différenciés dans le sens gonadotrope demeurent reconnaissables — à cette échelle — malgré l'hypersécrétion endocrine chronique anormale due à l'expérimentation et malgré la déviation tumorale, de plus en plus accusée avec le temps, du support cellulaire.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3838.

(2) C. Théret, H. Renault et coll., *Bull. du Cancer*, 51, n° 4, 1964, p. 505-534.

(3) C. Théret, H. Renault et coll., *Bull. du Cancer*, 52, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Cytopathologie des Ultrastructures endocrines, École Pratique des Hautes Études, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 OCTOBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

M. le **PRÉSIDENT** s'exprime en ces termes :

Trente-sept années se sont écoulées sans que la France soit désignée pour recevoir le prix Nobel de Médecine.

C'est avec une joie profonde que nous avons appris que ce suprême honneur consacrait le relèvement de la France en récompensant enfin trois Français d'une haute valeur scientifique et qui ont su travailler, avec enthousiasme et une parfaite entente dans des disciplines différentes mais complémentaires : il est difficile, à l'heure actuelle, de concevoir le développement d'une science donnée que n'épauleraient pas les ressources de domaines, *a priori*, plus ou moins éloignés d'elle. Les découvertes de Jacques Monod, François Jacob et André Lwoff ont fait appel à la biologie, à la chimie biologique, à la génétique, à la microbiologie et à la virologie, entre autres, pour réaliser cet ensemble harmonieux qui leur a permis de découvrir les éléments d'un mécanisme cellulaire inconnu jusqu'alors qui éclaire d'un jour nouveau et plein de promesses la biochimie moléculaire, la génétique et dont la cancérologie tirera certainement un exceptionnel profit.

Le monde entier applaudira à la décision de Stockholm que notre Académie des Sciences prévoyait bien lorsque, déjà, en 1962 elle décernait à Jacques Monod et François Jacob, le prix Charles-Léopold Mayer (65 000 nouveaux francs à l'époque) et que deux ans plus tard elle attribuait ce même prix à André Lwoff (80 000 francs). Sa clairvoyance trouve aujourd'hui sa pleine justification.

Permettez-moi maintenant de parler en pastorien. Ce couronnement de travaux passionnants est bien fait pour exalter notre orgueil d'appartenir à cette grande Maison de Louis Pasteur à laquelle, depuis le début du siècle, ont été attribués cinq sur six des Prix Nobel de Médecine : en 1907, à Laveran; en 1908, à Metchnikoff; en 1919, à Jules Bordet; en 1928, à Charles Nicolle. D'autres prix auraient pu également consacrer, comme l'a fait judicieusement remarquer Lwoff, des découvertes aussi

révolutionnaires que celle du B. C. G. par exemple. Mais le bonheur que nous éprouvons compense largement l'anxiété de l'attente d'une consécration des travaux pastoriens. Ceux qu'on couronne aujourd'hui sont issus de disciplines bien différentes et seul un organisme comme l'Institut Pasteur, pouvait favoriser leur interpénétration.

Pastorien, André Lwoff l'est depuis plus de quarante ans alors que Jacques Monod n'est entré dans nos cadres scientifiques qu'en 1945. C'est à lui que j'ai confié ce grand laboratoire conçu par Duclaux pour Gabriel Bertrand. Michel Macheboeuf l'illustra avant sa regrettée disparition et Jacques Monod reprit la suite, faisant évoluer avec souplesse et grande intelligence la chimie biologique vers la biologie cellulaire.

François Jacob, si héroïque pendant la guerre, accomplit une carrière fulgurante à l'Institut Pasteur où il entra dans les cadres scientifiques en 1950. Ses travaux de génétique, accomplis avec Élie Wollman, ont rapidement attiré sur eux l'attention du monde savant; la Direction de l'Institut Pasteur en avait souligné l'intérêt dès 1956 par l'attribution du Prix Lecomte du Nouy.

Je suis certain d'être l'interprète de l'Académie des Sciences toute entière en adressant nos plus chaleureuses félicitations aux trois hommes qui ont œuvré si glorieusement pour la Science et pour leur patrie.

CORRESPONDANCE.

A la demande des auteurs, les plis cachetés acceptés en séances du 23 février 1959, 6 août 1962 et 9 décembre 1964, enregistrés sous les n°s 13.944, 14.326 et 14.733, sont ouverts par M. le **Président**. Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen des Sections de Physique, Géologie et Médecine.

MM. **Maurice Letort** et **Lucien Mallet** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à l'une des places nouvellement créées dans la division des Académiciens libres.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Georges Poivilliers** présente les Ouvrages suivants : *The Smithsonian Institution* narrative by Walter Karp; *The Great Design, Two lectures on the Smithson Bequest by John Quincy Adams* (*James Smithson*, 1765-1965, Bicentennial); *Smithsonian Research Opportunities, Science, Fine Arts, History*, 1966-1967.

M. **Georges Chaudron** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Atlas de Microfractographies électroniques des ruptures fragiles et prématurées* publié par le Laboratoire des Constructions et Armes navales dirigé par l'Ingénieur-Général de Leiris.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Histoire illustrée de la Médecine vétérinaire*, par Emmanuel Leclainche, présentée par Gaston Ramon, Postface par François Joachim de Beer. Tomes I et II.

2° *L'Aplasie myélo-lymphoïde de l'irradiation totale : expression, applications, traitement*, par Georges Mathé, Jean-Louis Amiel et Léon Schwarzenberg. Préface de Z. M. Bacq.

3° Monographies internationales de Mathématiques modernes : *Méthodes élémentaires dans la théorie analytique des nombres*, par A. Gelfond et Y. Linnik, traduit par Myriam et Jean-Luc Verley.

4° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapports C. E. A.-R 2716 : *Cinétique et mécanisme de la pyrolyse du diméthylzinc*, par Mme Lambert, née Irma Pacht (Thèse, Paris); R 2828 : *Étude de l'oxydation des poudres d'uranium à basse température et son application au frittage de poudres d'uranium oxyde*, par Madeleine Conte-Albert (Thèse, Paris).

5° Journal of Ultrastructure Research : *Étude ultrastructurale des cellules gonadotropes antéhypophysaires, chez le Hamster doré* (Mesocricetus auratus *Waterh*), par C. Girod et P. Dubois.

6° Rijksuniversiteit te Gent : *Algemene inlichtingen en Rooster der cursussen, Academiejaar* 1965-1966, par J. J. Bouckaert.

7° XVe Congrès international d'Astronautique, Warszawa, 1964. *Proceedings.* Tome I : *Problèmes de l'Exploration de la Lune par l'Homme;* Tome II : *Systèmes des satellites;* Tome III : *Problèmes de la Propulsion, puissance et rentrée.*

8° MM. Antoine Bonte et collaborateurs adressent une collection de tirages à part de Notes publiées par eux sur certaines questions géologiques.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **André Couder** signale la présence de M. **Lyssimachos Mavridis**, Professeur à l'Université de Thessalonique, Directeur du Comité de Recherches astronomiques d'Athènes. M. le **Président** lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Sir John Russel, *Associé étranger*, par **André-Romain Prévot** (*).

Le 12 juillet 1965 à Goring en Angleterre, *Sir* **John Russel** s'est éteint après une longue vie toute consacrée à la recherche agronomique, dans laquelle il avait acquis une renommée universelle. Il avait été élu Membre correspondant de notre Compagnie en 1925 et Membre associé en 1947.

Il était né en 1872 à Frampton, dans le Gloucester-Shire. Sa famille n'avait aucune attache terrienne; mais son père était instituteur avant de devenir pasteur Unitarien et c'est en intéressant son fils d'abord à la philosophie, à la biologie, à la chimie et à la sociologie, qu'il l'engagea dans la voie de l' « Appel de la Terre ». Pour pouvoir entreprendre ses études il dut gagner péniblement sa vie et fut tour à tour organiste, reporter, lecteur, répétiteur, enfin assistant de recherches aux appointements de 10 schillings par semaine. En 1901 il obtient le premier degré du Doctorat ès sciences avec une thèse sur l'oxydation du phosphore, ce qui lui valut un poste au collège agricole de Wye. Il y commence sa vie de chercheur et d'enseigneur avec *Les sols du Kent, du Surrey et du Sussex et leur agriculture* et son premier livre sur *Soil conditions and Plant Growth* paru en 1912, qui connut neuf éditions et eut une influence mondiale.

En 1907 Russel rejoint son directeur Hall à Rothamsted et devient directeur de cette célèbre station en 1912, fonction qu'il assumera pendant 31 ans. Son action y fut très importante. Il y remit en honneur la recherche agronomique sur une base avant tout chimique et plus particulièrement appliquée à la nutrition des plantes vivrières. Mais il ne limita point la recherche à son domaine préféré et favorisa la recherche botanique, physique, microbiologique, entomologique, pathologique, biochimique, statistique et même l'étude des pesticides. Cette promotion vigoureuse allait faire de Rothamsted une des stations les plus fameuses du monde. En 1954 il publia un livre, *World population and World Food supplies*. En 1919, il avait été élu membre de la Royal Society à 47 ans, alors qu'il avait dû quitter l'école à 14 ans pour devenir le « self made man ».

Ses principaux travaux portent sur les pertes de matières nutritives subies par le fumier de ferme et les moyens de les éviter; sur les engrais azotés, potassiques et phosphatés; sur la lutte contre les plantes nuisibles à l'agriculture; sur l'amélioration des orges de malterie; sur la composition des sols, leurs maladies, les fluctuations de leur teneur en nitrates, en gaz de l'atmosphère, en composés phosphorés, en ammoniaque.

Il a abordé aussi le grand problème de la microbiologie du sol, né en France, et lui a donné une impulsion vigoureuse. Des recherches poursuivies dans son Institut, il déduisit que l'évolution des sols dépend de la microflore, et il démontra que l'intensité de l'oxydation tellurique croît avec la fertilité et que les trois courbes traduisant la population microbienne, la production des nitrates et celle de CO_2 sont parallèles. Il aborda également le problème de la stérilisation artificielle des sols par la chaleur ou les antiseptiques qui le mena à la conception de la concurrence entre les groupes microbiens.

Au cours de sa longue vie de chercheur, il a toujours eu le souci de rappeler tout ce que les sciences du sol doivent aux Français : à son maître Vieille, du Collège de France, qui lui enseigna la chimie, à Boussingault,

fondateur de la chimie agricole, Pasteur découvrant les anaérobies du sol, Winogradsky fondateur de la Microbiologie du sol.

Son admiration pour la France ne se bornait d'ailleurs pas seulement à ses savants; ses auteurs préférés étaient Marcel Proust, André Gide, François Mauriac.

Les plus grandes récompenses du Royaume-Uni lui furent décernées, ainsi que les grandes présidences internationales, entre autres celles de la Société internationale des Sciences du sol et du Comité Agricole de l'U. N. N. R. A. pour l'Europe. S'il fut un grand Anglais par le fait qu'il doubla la production alimentaire de son pays à partir des années noires de 1941, il fut aussi un bienfaiteur de l'humanité par l'influence décisive qu'il eut sur l'agronomie mondiale.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. JACQUES TRÉFOUËL (*) rend compte à l'Académie de la cérémonie qui a eu lieu fin septembre à Glasgow (Grande-Bretagne) à l'occasion du CENTENAIRE DE L'ŒUVRE SCIENTIFIQUE DE LISTER.

Il s'exprime en ces termes :

Au mois d'août 1865, Lister appliquait pour la première fois aux fractures suppurantes d'un jeune garçon un traitement antiseptique par le phénol; il s'appuyait ainsi sur la découverte de Pasteur des microbes circulant dans l'air et pouvant infecter les vins. Lister en avait inféré que les microbes pouvaient aussi contaminer les plaies et qu'un désinfectant devait être utilisé aussi bien curativement que préventivement sur les pansements.

L'organisation de cette manifestation fut remarquable : haute tenue des communications et des discours, qualité des banquets, soin extrême avec lequel les invités étaient accompagnés partout, accueil chaleureux des Écossais.

Le Congrès, évidemment axé sur les progrès apportés en chirurgie par Lister, réunissait en très grande majorité des chirurgiens anglais et étrangers. Les Professeurs Olivier puis de Gaudart d'Allaines (ce dernier ayant été nommé docteur *honoris causa* de l'Université de Glasgow) représentaient la France ainsi qu'un chirurgien de Rennes, le docteur Guiheneuc.

Quatre Écossais, professeurs de Français à l'Université de Glasgow, nous avaient invités, ma femme et moi, à un dîner au cours duquel nous avons été stupéfaits de constater avec quelle ardeur ils parlaient notre

langue et s'intéressaient à la littérature, à la musique, à l'art français. 250 étudiants ont choisi cette année le Français comme première langue; ce nombre croît, paraît-il, à chaque rentrée.

La France (et Paris en particulier) jouit là-bas d'un prestige incomparable et j'ai noté avec grand plaisir, lors du toast du Doyen de la Faculté de Médecine au banquet du 29 septembre que c'est en Français qu'il parlait de l'entrevue de Lister et de Pasteur et de l'accolade qu'ils s'étaient donnée à la Sorbonne.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

M. JEAN-JACQUES TRILLAT (*) rend compte à l'Académie de la PRÉSENTATION DE L'USINE MARÉE-MOTRICE DE LA RANCE faite à divers Membres de l'Académie des Sciences.

Il s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

Je voudrais vous rendre compte d'une visite que quatre de vos Membres, MM. Darrieus, Gallien, Gougenheim et moi-même avons faite mardi 28 septembre à l'Usine Marée-Motrice de la Rance, sur l'invitation de l'Électricité de France.

Vous vous souvenez sans doute de l'exposé si intéressant, accompagné d'un film et de photographies, que vous avait faite à ce sujet le 8 mars 1965 notre Confrère Gougenheim. Nous avons pu constater de nos yeux les progrès réalisés depuis cette date.

Nous avons été reçus et pilotés dans cette visite par M. Cailliez, Inspecteur général à l'E. D. F., par M. Mauboussin, Directeur de la région d'équipement Marée-Motrice et par ses collaborateurs. Après un exposé très intéressant sur maquettes, où ont été décrites les difficultés rencontrées et les solutions trouvées, nous avons visité en détail le chantier qui est vraiment impressionnant.

Je vous rappelle que cette usine, d'un type unique au monde, est destinée à utiliser les marées pour produire du courant électrique. Les marées étant du type semi-diurne, il y a deux pleines mers et deux basses mers en 24 h 50 mn. En marée de vive eau d'équinoxe, le débit maximal qui passe dans la Rance atteint tant au flot qu'au jusant 18 000 m^3/s, soit trois fois environ le débit du Rhône en crue en Avignon.

Cette utilisation dans l'usine la plus simple conduit à réaliser des remplissages et des vidages successifs d'un bassin (estuaire) avec des turbines et des vannes. A marée montante, on remplit le bassin par des vannes. A la pleine mer, on ferme les vannes et l'on attend pour vider le bassin

par les turbines que la mer en se retirant ait créé une hauteur de chute suffisante, ici de l'ordre de 4 à 6 m. Ce cycle peut être amélioré en utilisant l'énergie disponible sur le réseau aux heures creuses pour pomper l'eau de la mer afin de surélever le niveau du bassin et d'augmenter le volume turbinable. En ce cas, l'énergie est produite par remplissage du bassin en turbinant à marée montante de la mer vers le bassin.

La combinaison des deux cycles précédents permet donc de produire de l'énergie à la fois lors du remplissage et lors du vidage du bassin. Parmi les nombreux cycles que l'exploitant aura à sa disposition, le choix devra se porter sur celui qui convient le mieux, selon l'amplitude de la marée et la valeur de l'énergie aux diverses heures de la journée. Grâce au fonctionnement à *double effet* et *au pompage*, on peut donc obtenir une exploitation « sur mesure », fonction de l'heure et de l'amplitude de la marée. De cette façon, on tend à abandonner le rythme lunaire pour se rapprocher du rythme solaire qui est celui des activités humaines.

Bien entendu, un tel résultat n'est possible que grâce au réseau d'interconnexion très perfectionné qui existe en France, les ordres étant envoyés d'un cerveau électronique à Paris pour réaliser ces connexions au moment voulu.

Les ouvrages définitifs sont actuellement construits à sec, à l'intérieur de deux enceintes de batardeaux, et l'on peut visiter à pied les travaux déjà fort avancés.

La réalisation de ces digues provisoires destinées à couper la Rance, a posé des problèmes ardus; c'est à notre Confrère Caquot que revient le mérite d'avoir trouvé une solution extrêmement élégante; et l'on ne saurait trop admirer la précision avec laquelle s'est déroulée l'opération.

L'ouvrage comprend trois parties : l'écluse, les pertuis de vannage, déjà en service et enfin l'usine proprement dite, pièce maîtresse de l'ensemble.

Cette dernière est déjà très avancée, et nous avons pu la visiter en détail. Elle comporte six groupes de quatre gigantesques générateurs, formés chacun d'une turbine Kaplan accouplée à un alternateur, le tout renfermé dans une sorte de sous-marin appelé « bulbe », placé dans des tunnels en béton continuellement remplis d'eau de mer. Le flux et le reflux passent dans ces tunnels et font tourner les turbines, chaque groupe fonctionnant soit en générateur, soit en pompe et dans les deux sens d'écoulement du flux.

Là encore, des solutions audacieuses ont été trouvées : en particulier, les alternateurs et turbines sont horizontaux au lieu d'être verticaux comme dans toutes les centrales hydrauliques et tournent sous pression d'air. Nous avons pu voir en cours de montage plusieurs bulbes, certains déjà presque terminés; à titre d'information, le diamètre des pales est de 5 m, leur vitesse de 94 t/mn, la puissance de chaque bulbe est de 10 000 kW, ce qui fait pour les 24 groupes une puissance totale de 240 000 kW.

En définitive, les travaux auront duré six ans, et la mise en service des premiers groupes aura lieu l'an prochain.

Je voudrais signaler en terminant l'intérêt que présentera le lac marin ainsi réalisé, notamment pour des études de la flore et de la faune. Il s'agira là d'une expérience exceptionnelle au point de vue biologique, qui permettra de nombreuses études notamment sur le mode de fixation des larves.

Si je me suis permis de retenir votre attention durant tout ce temps, c'est qu'il s'agit là d'une œuvre, unique au monde, et qui servira sans doute de prototype à d'autres réalisations.

L'Électricité de France a prévu, pour les Membres de l'Académie des Sciences, une autre visite fin octobre, sous la conduite de notre Confrère Gougenheim. Je souhaite que notre Compagnie y soit largement représentée, de façon à montrer par là l'intérêt qu'elle apporte à une réalisation tout à fait remarquable du génie français.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

COMMISSIONS ACADÉMIQUES.

A l'unanimité des suffrages, MM. **Jean Lecomte**, **Francis Perrin**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques, **Léon Binet** et **Georges Champetier** pour la Division des sciences chimiques et naturelles, **Jacques Duclaux** et **Alfred Fessard** pour la Division des Académiciens libres, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le **Président** de l'Académie, dressera une liste de savants susceptibles d'être élus Académiciens libres aux places nouvellement créées par le décret du 14 juin 1965.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** informe l'Académie que la séance anniversaire de l'Institut ayant lieu, cette année, le lundi 25 octobre, l'Académie tiendra sa prochaine séance hebdomadaire le mercredi 27.

A 16 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Types d'*A-*algèbres discrètes complètes : un théorème des fonctions implicites.* Note (*) de M. **Jacques Roubaud**, transmise par M. Claude Chevalley.

On introduit un formalisme, celui des types d'A-algèbres discrètes complètes, destiné à l'étude « algébrique » de certaines classes de « langages ». On donne un « théorème des fonctions implicites », permettant de définir les plus importantes.

1. Types d'A-algèbres discrètes.

1.1. *Types d'algèbres discrètes.* — Soit Γ un ensemble, V le monoïde libre sur Γ. Rappelons (1), qu'on appelle type d'algèbres discrètes sur Γ une catégorie G, dont l'ensemble des objets est en correspondance bijective avec l'ensemble des mots du monoïde V. G est à produits finis et tout objet $\nu = \nu_1 \ldots \nu_i \ldots \nu_n$ de G (identifié au mot de V qui lui correspond) est un produit dans G des objets ν_i.

1.2. *Types d'*A-*algèbres discrètes.* — Soit A un anneau commutatif intègre, de caractéristique o. Les modules considérés sont sans torsion.

Définition. — Un type d'A-algèbres discrètes sur Γ est un type d'algèbres discrètes G. Pour tous $(\nu, \gamma) \in V \times \Gamma$, $\mathrm{Hom}(\nu, \gamma)$ est muni d'une structure de A-module gradué par $\mathbf{N}^n$. En outre, les conditions suivantes sont satisfaites :

(i) si $g \in \mathrm{Hom}(w, \nu)$; $w, \nu \in V$, l'application $f \leadsto f \circ g$ de $\mathrm{Hom}(\nu, \gamma) \to \mathrm{Hom}(w, \gamma)$ est A-linéaire;

(ii) si $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_i, \ldots, \alpha_n)$ est un élément de N^n; f un morphisme homogène de degré α de $\mathrm{Hom}(\nu, \gamma)$; g un morphisme de $\mathrm{Hom}(w, \nu)$; $\lambda = (\lambda_1, \ldots, \lambda_i, \ldots, \lambda_n) \in A^n$, la relation d'homogénéité suivante a lieu

$$f \circ (\lambda_1 g_1, \ldots, \lambda_n g_n) = \lambda_1^{\alpha_1} \ldots \lambda_n^{\alpha_n} f \circ g^{2}.$$

De plus, si $\alpha_i = 0$; g_i, h_i sont deux morphismes $w \to \nu_i$, on a

$$f \circ (g_1, \ldots, g_i, \ldots, g_n) = f \circ (g_1, \ldots, h_i, \ldots, g_n);$$

(iii) si $\Pi_\nu^{\nu_i} : \nu \to \nu_i$ désigne la projection canonique de ν sur son facteur ν_i, $\Pi_\nu^{\nu_i}$ est homogène de degré $\partial = (\partial_j^i)$, $1 \leq j \leq n$, où $\partial_i^i = 1$ et $\partial_j^i = 0$ si $j \neq i$.

Remarque. — La définition ci-dessus généralise un cas particulier des analyseurs de M. Lazard (4).

1.3. *Notations.* — Soit G un type d'A-algèbres discrètes. Soit v un mot de longueur n de V ($|v| = n$); $\gamma \in \Gamma$. Si f est un morphisme $v \to \gamma$, f^α une composante homogène de f, $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_i, \ldots, \alpha_n) \in \mathbf{N}^n$, α_i est le degré de f^α en v_i par rapport à γ, $|\alpha| = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i$ le degré total de f^α. Si, pour un indice i, $1 \leq i \leq n$, $\alpha_i = 0$, nous dirons que f^α est neutre en v_i. Si $r \in \mathrm{N}$ est un entier, $\sum_{|\alpha|=r} f^\alpha$ est la composante homogène de degré total r de f. Si f et g sont deux morphismes de $\mathrm{Hom}(v, \gamma)$, $f \equiv g(r)$ signifiera que, pour tout $\alpha \in \mathrm{N}^n$ tel que $|\alpha| < r$, les composantes homogènes de degré α de f et de g sont égales. Nous dirons que f et g coïncident jusqu'à l'ordre r. Soit $g \in \mathrm{Hom}(w, v)$, $w \in \mathrm{V}$, $|w| = m$, $g = (g_1, \ldots, g_i, \ldots, g_n)$ [2]. Si g_i est homogène pour tout i, nous appellerons degré de g la matrice (m, n) $\beta = (\beta_{ij})$, où β_{ij} est le degré en w_j de g_i par rapport à v_i.

1.4. *La « Formule de Taylor ».*

Lemme. — *Si* $f \in \mathrm{Hom}(w, v)$ [resp. $g \in \mathrm{Hom}(t, w)$] *est un morphisme homogène de degré* α(resp. β), $f \circ g$ *est homogène et son degré est la matrice produit* $\alpha\beta$.

Soient $f : w \to v$, $g : u \to w$, deux morphismes; la proposition ci-dessous (« formule de Taylor ») caractérise les degrés des composantes homogènes non nulles du morphisme composé $f \circ g$. Posons d'abord quelques notations : si $g = (g_1, \ldots, g_n)$, $g_i = g_i^1 + \ldots + g_i^{d_i}$, $1 \leq i \leq n$, g_i^r, $1 \leq r \leq d_i$, étant une composante homogène non nulle de g_i, posons $p = \sum_{i=1}^{n} d_i$; soit σ une surjection de $]p] \to]n]$ (où $]p]$ est l'ensemble ordonné $\{1, \ldots, n\}$), telle que $\mathrm{card}\,\sigma^{-1}(i) = d_i$, pour $1 \leq i \leq n$. Soit $t = t_1 \ldots t_p$, le mot de V défini par $t_h = w_{\sigma(h)}$, $\Pi_t^{t_h}$ la projection de t sur t_h; $s : t \to w$ sera le morphisme $(s_1, \ldots, s_j, \ldots, s_n)$, où $s_j = \sum_{\sigma(h)=j} \Pi_t^{t_h}$. Soit η la matrice (n, p) définie par $\eta_{ij} = 1$ si $\sigma(i) = j$, sinon $\eta_{ij} = 0$. Soit β le degré d'une composante homogène non nulle de $f \circ s$. On a alors $\alpha = \beta\eta$, où α est le degré d'une composante homogène non nulle de f. Soit enfin $g' : u \to t$ le morphisme homogène, de composantes g'_i, $1 \leq i \leq p$, où $g'_i = g_{\sigma(i)}^r$ [r, $1 \leq r \leq d_{\sigma(i)}$ est le plus petit entier qui n'est pas dans l'ensemble des r', $1 \leq r' \leq d_{\sigma(i)}$, tels que $g'_i = g_{\sigma(i')}^{r'}$, $i' < i$ et $\sigma(i) = \sigma(i')$].

Avec ces notations :

Proposition (« formule de Taylor »). — *Pour qu'il existe une composante homogène non nulle de* $f \circ g$, *dont le degré soit la matrice* ε, *il faut et il suffit qu'il existe des composantes homogènes non nulles de degré* α *de* f *et* β *de* $f \circ s$ *telles que, si* φ' *est le degré du morphisme homogène* g', *on ait* $\alpha = \beta\eta$ *et* $\beta\varphi' = \varepsilon$.

Corollaire. — *Soient* $f \in \mathrm{Hom}(v, \gamma)$; g, $h \in \mathrm{Hom}(w, v)$ *des morphismes tels que*

(i) f *est nul jusqu'à l'ordre* $l > 0$;

(ii) si $g = (g_1, \dots, g_i, \dots, g_n)$; $h = (h_1, \dots, h_i, \dots, h_n)$; g_i coïncide avec h_i jusqu'à l'ordre $l' > 0$, pour tout i, $1 \leq i \leq n$; en outre, $g_i^0 = h_i^0 = 0$.

Dans ces conditions, $f \circ g$ et $f \circ h$ coïncident jusqu'à l'ordre $l + l' + 1$.

2. Types d'A-algèbres discrètes complètes.

2.1. Définition. — Un type d'A-algèbres discrètes complètes sur un ensemble Γ est une catégorie G, dont les objets sont les mots du monoïde libre V. Pour tous (v, γ), $\mathrm{Hom}(v, \gamma)$ est muni de la structure suivante : $\mathrm{Hom}(v, \gamma)$ est le complété d'un A-module $\check{\mathrm{Hom}}(v, \gamma)$, gradué par N^n. La donnée des $\check{\mathrm{Hom}}(v, \gamma)$ définit un type d'A-algèbres discrètes $\check{\mathrm{G}}$. Enfin, la composition des morphismes est continue pour les topologies des modules $\mathrm{Hom}(v, \gamma)$.

On dit que le type d'A-algèbre discrète $\check{\mathrm{G}}$ est associé à G.

2.2. *Le théorème « des fonctions implicites ».*

Théorème. — *Soit* G *un type d'*A-*algèbres discrètes complètes,* p *un entier* ≥ 1, $v \in \mathrm{V}$, $\gamma \in \Gamma$; $f_1, \dots, f_p$ *des morphismes* $\gamma^p v \to \gamma$ *tels que :*

(i) $f_i^0 = 0$, $1 \leq i \leq p$;

(ii) $f_i \circ (0, \dots, \Pi^i_{\gamma^p v}, 0, \dots, 0) \equiv \Pi^i_{\gamma^p v}$ [2], $1 \leq i \leq p$, $\Pi^i_{\gamma^p v}$ *étant la projection de* $\gamma^p v$ *sur son* $i^{\text{ième}}$ *facteur* γ.

Dans ces conditions, il existe p morphismes $g_1, \dots, g_i, \dots, g_p$.
$g_i : v \to \gamma$ tels que $g_i^0 = 0$ et tels que, pour tout i, on ait

$$f_i \circ (g_1 \circ \Pi^v_{\gamma^p v}, \dots, g_i \circ \Pi^v_{\gamma^p v}, \dots, g_p \circ \Pi^v_{\gamma^p v}, \Pi^v_{\gamma^p v}) = 0.$$

3. Applications. — Les notions introduites ici seront utilisées ultérieurement pour l'étude de certaines classes de morphismes définis par des « équations algébriques ». Notre formalisme englobe les cas déjà classiques [5] et également le cas de la catégorie SEG, définie en [3], qui a servi de modèle.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

[1] J. Bénabou, *Lois de composition dans les catégories* (*Thèse*, chap. I, à paraître).

[2] Nous convenons d'identifier un morphisme $g : w \to v$ à la famille $(g_1, \dots, g_i, \dots, g_n)$, où g_i est le morphisme de $w \to v_i$ obtenu par composition de g et de la projection canonique de v sur v_i.

[3] J. P. Benzécri, *Cours de linguistique*, Rennes, 1964.

[4] M. Lazard, *Ann. scient. Éc. Norm. sup.*, 72, nº 4, 1955, p. 299-400.

[5] N. Chomsky et M. P. Schützenberger, *The algebraic theory of context-free languages*, in *Computer Programming and formal systems*, North Holland, 1963.

(56, *rue Notre-Dame-de-Lorette, Paris*, 9e).

ALGÈBRE. — *Sur quelques familles de parties des monoïdes abéliens libres.* Note (*) de M. **Jean-François Perrot**, présentée par M. René Garnier.

On établit pour les monoïdes abéliens libres un résultat correspondant au théorème principal de la théorie des langages de Kleene pour les monoïdes libres.

Définitions. — Soient X^+ le monoïde abélien libre engendré par un ensemble $X \neq \emptyset$, $\mathfrak{P}(X^+)$ le gerbier ([1]) des parties de X^+ et, pour $A \in \mathfrak{P}(X^+)$, A^+ le sous-monoïde de X^+ engendré par A. **P** étant l'ensemble des nombres premiers, considérons $\mathbf{Q} \subset \mathbf{P}$, avec $1 \in \mathbf{Q}$; soient $\Phi_{\mathbf{Q}}$ l'ensemble des homomorphismes de X^+ sur les monoïdes quotients finis de X^+ dont tous les sous-groupes ont tous leurs invariants puissances d'éléments de **Q**, et $\mathfrak{P}_{\mathbf{Q}}(X^+)$ l'ensemble des parties L de X^+ fermées pour au moins un homomorphisme de $\Phi_{\mathbf{Q}}$ (c'est-à-dire telles qu'il existe φ dans $\Phi_{\mathbf{Q}}$ satisfaisant $\varphi^{-1}\varphi L = L$). Le but de cette Note est de démontrer le

Théorème. — $\mathfrak{P}_{\mathbf{Q}}(X^+)$ *est le sous-gerbier complémenté de* $\mathfrak{P}(X^+)$ *engendré par*

$$\{X';\, X' \subset X\} \cup \{(X'^{p^n})^+;\, X' \subset X,\, p \in \mathbf{Q},\, n \in \mathbf{N}\}.$$

Pour $\mathbf{Q} = \mathbf{P}$, les parties de X^+ considérées correspondent aux K-langages des monoïdes libres et l'on obtient une caractérisation qui répond au théorème de Kleene; elle s'apparente aux travaux de Mc Naughton (*cf.* ([4]) et ([6]) pour la bibliographie). La proposition suivante est la réplique exacte, dans le cas commutatif, du résultat principal de ([6]) (*cf.* Trahtenbrot).

Corollaire. — $\mathfrak{P}_{\{1\}}(X^+)$ *est le sous-gerbier complémenté de* $\mathfrak{P}(X^+)$ *engendré par* $\mathfrak{P}(X)$. (*Car, si* $X' \in \mathfrak{P}(X)$, $X'^+ = X^+ \setminus (X \setminus X')\, X^+$.)

On utilisera dans la démonstration les deux propriétés suivantes

Lemme 1. — M *étant un monoïde abélien fini*, $A \subset M$, *la période de* A *dans le monoïde* $\mathfrak{P}(M)$ *divise le p. p. c. m. des périodes des éléments de* A.

Soit p le p. p. c. m. en question : il suffit de montrer qu'il existe un entier n tel que $A^{n+p} = A^n$, ce que nous ferons par récurrence sur le nombre des éléments de A. La propriété est triviale si A n'a qu'un élément; soit $A' = A \cup \{a\}$, $a \notin A$. Désignons par I et i les indices de A et a, et par p le p. p. c. m. de leurs périodes; choisissons $n > I + i + p$: alors $A'^{n+p} = A'^n$. En effet $A'^n = \bigcup_{k=1}^{k=n} A^{n-k}a^k$ et $A'^{n+p} = \bigcup_{h=1}^{h=n+p} A^{n+p-h}a^h$; $k < i$ implique $n - k > I$, donc $A^{n-k}a^k = A^p A^{n-k}a^k$, et pour $k \geq i$ on a $A^{n-k}a^k = a^p A^{n-k}a^k$; ainsi $A'^n \subset A'^{n+p}$. Réciproquement, on a $A^{n+p-h}a^h = A^{n-k}a^k$ avec : si $h \leq n - I$, $h = k$; si $h > n - I > p$, $k = h - p$, car alors $k > i$.

LEMME 2. — *Soit f un épimorphisme du monoïde abélien libre* X^+ *engendré par* X *sur le monoïde abélien libre* Y^+ *engendré par* Y : Y^+ *est isomorphe par* f^{-1} *au sous-monoïde de* $\mathfrak{P}(X^+)$ *engendré par* $\{f^{-1}y;\ y\in Y\}$.

Soit $a\in Y^+$, $a=\prod_1^k y_i^{n_i}$; $f^{-1}a=\prod_1^k (f^{-1}y_i)^{n_i}$: Nous savons que $f^{-1}a\supset\prod_1^k (f^{-1}y_i)^{n_i}$; d'autre part soit $m\in X^+$, tel que $fm=a$: si $m=\prod_1^h x_j^{n_j}$, $fm=\prod_1^h (fx_j)^{n_j}$, ce qui entraîne, puisque Y^+ est libre, $k=h$, $fx_j=y_i$ et $n_i=n_j$ si $i=j$: m est donc dans $\prod_1^k (f^{-1}y_i)^{n_i}$, d'où l'égalité.

Démonstration du théorème [2]. — Désignons par $\overline{\mathfrak{P}}_{\mathbf{Q}}(X^+)$, le sous-gerbier de $\mathfrak{P}(X^+)$ défini dans l'énoncé. On montrera d'abord que $\mathfrak{P}_{\mathbf{Q}}(X^+)\supset\overline{\mathfrak{P}}_{\mathbf{Q}}(X^+)$.

$X'\subset X$ est fermé par l'homomorphisme qui envoie X' sur a et $X\setminus X'$ sur o du monoïde $\{e, a, o\}$ ($e^2=e$, $ea=ae=a$, $eo=oe=a^2=ao=oa=o^2=o$) [6], et $(X'^{p^n})^+$ par celui qui envoie X' sur l'élément générateur d'un groupe cyclique d'ordre p^n, $X\setminus X'$ sur o, du monoïde constitué dudit groupe et d'un zéro adjoint.

Pour voir que $\mathfrak{P}_{\mathbf{Q}}(X^+)$ est un sous-gerbier de $\mathfrak{P}(X^+)$, considérons deux de ses éléments L' et L'', respectivement fermés par φ' et φ'' de $\Phi_{\mathbf{Q}}$. L'application φ de X^+ dans $\mathfrak{P}(\varphi'X^+\times\varphi''X^+)$ définie par

$$\varphi m=\{(\varphi'm', \varphi''m'');\ m'm''=m\}$$

est un homomorphisme, car, si $m=m_1m_2$, à toute décomposition $m=m'm''$ de m on peut associer deux décompositions $m_1=m'_1m''_1$ et $m_2=m'_2m''_2$ de m_1 et m_2 telles que $m'=m'_1m'_2$ et $m''=m''_1m''_2$, ainsi qu'on le vérifie facilement par récurrence sur le degré de m. φ est dans $\Phi_{\mathbf{Q}}$: en effet, d'une part les sous-groupes maximaux du produit direct de deux monoïdes sont produits directs de sous-groupes maximaux des facteurs (car tout sous-groupe du produit direct est inclus dans le produit direct des sous-groupes maximaux qui contiennent ses projections), ce qui entraîne que les invariants des sous-groupes de $\varphi'X^+\times\varphi''X^+$ sont tous des puissances d'éléments de $\mathbf{Q}$, d'autre part une condition nécessaire et suffisante pour qu'un monoïde fini possède cette propriété est que tous les facteurs premiers des périodes de ses éléments soient dans $\mathbf{Q}$, et le lemme 1 donne le résultat. On voit sans peine que $L'\cup L''$, $L'\cap L''$ et $L'L''$ sont fermés par φ. Enfin, il est clair que, si L est fermé par φ de $\Phi_{\mathbf{Q}}$, $X^+\setminus L$ l'est aussi.

Donc, $\mathfrak{P}_{\mathbf{Q}}(X^+)$ est un sous-gerbier complémenté de $\mathfrak{P}(X^+)$ contenant la famille $\{X';\ X'\subset X\}\cup\{(X'^{p^n})^+;\ X'\in\mathfrak{P}(X),\ p\in\mathbf{Q},\ n\in\mathbf{N}\}$ et par conséquent, $\mathfrak{P}_{\mathbf{Q}}(X^+)\supset\overline{\mathfrak{P}}_{\mathbf{Q}}(X^+)$. Pour obtenir l'inclusion opposée il suffit de démontrer qu'étant donné φ quelconque dans $\Phi_{\mathbf{Q}}$, pour tout a de

$\varphi X^+, \varphi^{-1}a \in \mathfrak{P}_Q(X^+)$. Soit Y l'ensemble quotient de X par l'équivalence d'application de φ; Y est fini; la surjection canonique de X sur Y se prolonge naturellement en un épimorphisme f de X^+ sur Y^+; l'isomorphisme du lemme 2 se prolonge en un isomorphisme du gerbier $\mathfrak{P}(Y^+)$ sur un sous-gerbier de $\mathfrak{P}(X^+)$ dont la restriction à $\mathfrak{P}_Q(Y^+)$ donne un sous-gerbier de $\mathfrak{P}_Q(X^+)$. D'autre part, l'homomorphisme φ se factorise en $\psi \circ f$, et par conséquent il suffit, pour montrer que $\varphi^{-1}a \in \mathfrak{P}_Q(X^+)$, de prouver que $\psi^{-1}a \in \mathfrak{P}_Q(Y^+)$.

Remarquons que ce gerbier contient toutes les parties finies de Y^+, et par suite tous les idéaux de Y^+ [qui, d'après ([5]), p. 55, peuvent tous être engendrés par des parties finies]. Y^+, étant isomorphe au produit de **Card**(Y) exemplaires du monoïde additif des entiers naturels, est partiellement ordonné : suivant un résultat classique, l'ensemble min (L) des éléments minimaux d'une partie L quelconque de Y^+ est fini.

Considérons d'abord le cas où φX^+ est un groupe cyclique d'ordre $p^n (p \in Q)$. Soit e l'élément neutre du groupe, et $a \neq e$: il est clair que $\psi^{-1}a = [\min(\psi^{-1}a)]\, \psi^{-1}e$; il suffit donc d'examiner $\psi^{-1}e$. Si g est un générateur de φX^+, on a $\psi y_i = g^{k_i}$, $k_i \leq p^n$, et $\psi^{-1}e$ est l'ensemble des produits de la forme $\prod_i y_i^{l_i}$ avec $\sum_i k_i l_i = lp^n$; les différentes valeurs des exposants l_i sont toutes de la forme $l'_i + hp^n$, où $l'_i \leq p^n$, et par suite $\psi^{-1}e$ peut s'écrire

$$\psi^{-1}e = \left[\prod_i (y_i^{p^n})^+\right]\left\{\prod_i y_i^{l'_i};\ \sum_i k_i l'_i = kp^n,\ l'_i \leq p^n\right\}$$

qui est dans $\mathfrak{P}_Q(Y^+)$ car le second facteur de ce produit est fini.

Si φX^+ est un groupe, par définition de Φ_Q il est décomposable en produit direct de groupes cycliques d'ordres $p_i^{n_i}$, $p_i \in Q$; soit h_i la $i^{\text{ième}}$ projection de φX^+ et $a_i = h_i a$. On a $\bigcap_i h_i^{-1} a_i = a$ donc $\psi^{-1}a = \bigcap_i \psi^{-1} \circ h_i^{-1} a_i$; or $h_i \circ \varphi$ est un homomorphisme de X^+ sur un groupe cyclique primaire, donc $\psi^{-1} \circ h_i^{-1} a_i$ est dans $\mathfrak{P}_Q(Y^+)$ pour tout i et il en va de même pour $\psi^{-1}a$.

Le résultat obtenu dans le cas où φX^+ est un groupe s'étend immédiatement au cas où c'est un groupe avec zéro, $\psi^{-1}o$ étant un idéal de Y^+.

Si φX^+ n'est pas un groupe, on procède par récurrence sur le nombre d'éléments de φX^+ : s'il est égal à 1, le résultat est trivial; supposons que φX^+ a n éléments, $n > 1$. Si l'idéal ne contenant pas a maximal, I_a possède au moins 2 éléments, l'image de φX^+ par l'homomorphisme de Rees r_a associé à I_a en a au plus $n-1$; soit $a' = r_a a$: $r_a^{-1} a' = a$ entraîne $\psi^{-1}a = \psi^{-1} \circ r_a^{-1} a'$; $r_a \circ \varphi$ étant évidemment dans Φ_Q, d'après l'hypothèse de récurrence $\psi^{-1}a$ est dans $\mathfrak{P}_Q(Y^+)$.

Si I_a est vide (resp. n'a qu'un élément, o), alors a est dans l'idéal minimal (resp. o-minimal) M de φX^+. Si $M^2 = o$, $\psi^{-1} a = [\min(\psi^{-1} a)][\cup \{\psi^{-1} b; ab = a\}]$; les éléments b sont alors nécessairement hors de M, donc $\psi^{-1} b \in \mathfrak{P}_Q(Y^+)$; $\min(\psi^{-1} a)$ étant fini, $\psi^{-1} a$ est aussi dans $\mathfrak{P}_Q(Y^+)$. Si $M^2 \neq o$, M (resp. $M \setminus \{o\}$) est un groupe, car c'est une H-classe qui rencontre son carré; soit e son élément neutre. L'application $h : a \to ea$ introduite dans ([3]), est un homomorphisme de φX^+ sur M, qui pour a dans M, se réduit à l'application identique; $h \circ \varphi$ est évidemment dans Φ_Q et envoie X^+ sur un groupe (resp. groupe avec zéro); on a $h^{-1} a = \{a\} \cup H$, où $H \cap M = \emptyset$, donc $\psi^{-1} a = \psi^{-1} \circ h^{-1} a \setminus \psi^{-1} H$, différence de deux éléments de $\mathfrak{P}_Q(Y^+)$, qui est aussi dans $\mathfrak{P}_Q(Y^+)$.

Ceci achève la démonstration.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) Nous appelons monoïde un demi-groupe muni d'un élément unité et gerbier un monoïde réticulé. L'ensemble des parties d'un monoïde reçoit canoniquement une structure de gerbier par rapport aux opérations de produit, de réunion et d'intersection des parties.

(2) La méthode suivie est celle de (6).

(3) A. H. Clifford et D. D. Miller, *Amer. J. Math.*, 70, 1948, p. 117-125.

(4) L. Petrone et M. P. Schützenberger, *Sur un problème de Mc Naughton*, Rapport Cetis-Euratom, 1963.

(5) L. Redei, *Theorie der endlich erzeugbaren kommutativen Halbgruppen*, *Hamburger mathematische Einzelschriften*, 41. Heft (Würzburg, 1963).

(6) M. P. Schützenberger, *On finite monoids having only trivial subgroups*, *Information and Control*, 8, 1965, p. 190-194.

(*Institut Blaise Pascal*,
23, *rue du Maroc*, *Paris*, 19e.)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Nouveaux critères paramétriques d'irrationalité.* Note (*) de M. **Alexandre Froda**, présentée par M. Paul Montel.

Critères suffisants d'irrationalité $\tilde{C}_1$, $\tilde{C}_1^*$ d'un $\alpha > 0$, limite d'une suite croissante (cas $\underline{\underline{a}}$) ou décroissante (cas $\underline{\underline{a}}^*$), en étendant ainsi C_1, C_1^* de (1), sans exiger cette fois la rationalité des variables qui tendent vers α. L'auteur a prouvé (2) par $\tilde{C}_1$, $\tilde{C}_1^*$ l'irrationalité de 2e et de la constante d'Euler. Pour d'autres critères paramétriques, *voir* (3).

Pour $r \in S = \{0, 1, 2, \ldots\}$, on se donne des suites (α_r) dans le cas $\underline{\underline{a}}$, resp. (α_r^*) en $\underline{\underline{a}}^*$ et — convenablement — les *paramètres* $q_r > 0$, attachés aux dénominateurs $x_r > 0$ (4). On a

(0) $$\lim_{r\to\infty} \alpha_r = \alpha, \qquad y_r = \alpha x_r,$$

(0*) $$\lim_{r\to\infty} \alpha_r^* = \alpha, \qquad y_r^* = \alpha_r^* x_r,$$

(1) $$0 < \alpha_r < \alpha_{r+1} < \alpha,$$

(1*) $$\alpha_r^* > \alpha_{r+1}^* > \alpha > 0,$$

(2) $$\lim_{r\to\infty} \frac{x_r}{q_r} = \infty,$$

(3) $$\frac{q_{r+1}}{q_r} < \frac{x_{r+1}}{x_r},$$

(3*) $$\frac{q_{r+1}}{q_r} < \frac{y_{r+1}^*}{y_r^*}.$$

Soient E, F des opérateurs, tels que, pour μ réel, on ait

(4) $$\mu - 1 < E\mu \leqq \mu, \qquad E\mu \in S, \qquad F\mu = \mu - E\mu \Rightarrow 0 \leqq F\mu < 1.$$

On définit les nombres naturels ou zéro :

(5) $$\bar{x}_r = 1 + E\frac{x_r}{q_r}, \qquad y_r = E\frac{y_r}{q_r},$$

(5*) $$\bar{x}_r^* = E\frac{x_r}{q_r}, \qquad y_r^* = 1 + E\frac{y_r^*}{q_r}.$$

On introduit aussi

(6) $$\xi_r = 1 - F\frac{x_r}{q_r}, \qquad \eta_r = F\frac{y_r}{q_r},$$

(6*) $$\xi_r^* = F\frac{x_r}{q_r}, \qquad \eta_r^* = 1 - F\frac{y_r^*}{q_r};$$

(7) $$0 < \xi_r \leqq 1, \qquad 0 \leqq \eta_r < 1,$$

(7*) $$0 \leqq \xi_r^* < 1, \qquad 0 < \eta_r^* \leqq 1;$$

(8) $$\zeta_r = \alpha\xi_r + \eta_r, \qquad 0 < \zeta_r < \alpha + 1,$$

(8*) $$\zeta_r^* = \alpha\xi_r^* + \eta_r^*, \qquad 0 < \zeta_r^* < \alpha + 1;$$

(9) $$p_{r+1} = \frac{q_{r+1}}{q_r} \qquad (p_1 = q_1,\ q_0 = 1).$$

On abrège l'écriture en posant

(10) $$X_r = x_{r+1} - p_{r+1} x_r, \quad Y_r = y_{r+1} - p_{r+1} y_r, \quad Y_r^* = y_{r+1}^* - p_{r+1} y_r^*.$$

Critères d'irrationalité $\tilde{C}_1$, *resp.* $\tilde{C}_1^*$. — Chacun de ces critères équivaut, par définition, à une paire de conditions simultanées impliquant l'irrationalité de $\alpha > 0$, en chacun des cas $\underline{a}$, resp. $\underline{a}^*$:

(11) $$\tilde{C}_1 \Leftrightarrow (A_1, B_1),$$

(11*) $$\tilde{C}_1^* \Leftrightarrow (A_1^*, B_1^*).$$

A_1, *resp.* A_1^* : pour tout $r \in S$, $r > r_0$ (assez grand), on a

(12) $$\frac{Y_{r+1}}{X_{r+1}} > \frac{X_{r+2}}{Y_{r+2}},$$

(12*) $$\frac{Y_{r+1}^*}{X_{r+1}} < \frac{X_{r+2}^*}{Y_{r+2}}.$$

B_1, *resp.* B_1^* : il y a une suite infinie S_1, resp. S_1^*, d'indices $r = r_\nu$ croissant avec $\nu \in S$ et tels qu'on ait ($S_1 \subset S$, $S_1^* \subset S$) :

(13) $$\xi_{r_\nu} \geqq \xi_{r_{\nu+1}}, \quad \eta_{r_\nu} \geqq \eta_{r_{\nu+1}},$$

(13*) $$\xi_{r_\nu}^* \geqq \xi_{r_{\nu+1}}^*, \quad \eta_{r_\nu}^* \geqq \eta_{r_{\nu+1}}^*.$$

Démonstration. — On a, pour $r \in S$ et selon le cas, en vertu de (10), ainsi que de (0), (1), (3), resp. (0*), (1*), (3*),

(14) $$\frac{y_r}{x_r} < \frac{y_{r+1}}{x_{r+1}}, \quad X_r > 0, \quad Y_r > 0,$$

(14*) $$\frac{y_r^*}{x_r} > \frac{y_{r+1}^*}{x_{r+1}}, \quad X_r > 0, \quad Y_r^* > 0.$$

Pour un $\varepsilon > 0$ assez petit et dans le cas $\underline{a}$, resp. $\underline{a}^*$, il existe en vertu de (0), (1), resp. (0*), (1*), un $r = r_\varepsilon$, tel que pour $r' > r_\varepsilon$ on ait ($r' \in S$)

(15) $$\alpha - \varepsilon < \frac{y_{r'}}{x_{r'}} < \alpha,$$

(15*) $$\alpha < \frac{y_{r'}^*}{x_{r'}} < \alpha + \varepsilon.$$

On a donc, pour tout $r \in S$ (en renumérotant, au besoin)

(16) $$\alpha x_r - y_r > 0,$$

(16*) $$y_r^* - \alpha x_r > 0.$$

Soit $r' > r + 1$; en utilisant (14), (15), resp. (14*), (15*) :

(17) $$\frac{Y_r}{X_r} > \frac{Y_{r+1}}{X_{r+1}} \geqq \frac{Y_{r'+1}}{X_{r'+1}} > \frac{y_{r'}}{x_{r'}} > \alpha - \varepsilon,$$

(17*) $$\frac{Y_r^*}{X_r} < \frac{Y_{r+1}^*}{X_{r+1}} \leqq \frac{Y_{r'+1}^*}{X_{r'+1}} < \frac{y_{r'}^*}{x_{r'}} < \alpha + \varepsilon.$$

On fait tendre ε vers zéro en (15), resp. (15*) et r' tend alors à l'infini. Pour r fixe, arbitraire et $r > r_0$, on aura donc

$$\frac{Y_r}{X_r} > \alpha, \tag{18}$$

$$\frac{Y_r^*}{X_r} < \alpha. \tag{18*}$$

En vertu de (14), (16), (18), resp. (14*), (16*), (18*), on a

$$\alpha x_r - y_r > (\alpha x_{r+1} - y_{r+1})^{\frac{1}{p_{r+1}}}, \tag{19}$$

$$y_r^* - \alpha x_r > (y_{r+1}^* - \alpha x_{r+1})^{\frac{1}{p_{r+1}}}. \tag{19*}$$

Or, en multipliant les égalités (9), pour $r = \{0, 1, \ldots, r-1\}$:

$$q_r = p_1 \cdot p_2 \ldots p_r. \tag{20}$$

On déduit donc de (19), (20), resp. (19*), (20),

$$\alpha x_0 - y_0 > (\alpha x_1 - y_1)^{\frac{1}{q_1}} > \ldots > (\alpha x_r - y_r)^{\frac{1}{q_r}} > \ldots > 0, \tag{21}$$

$$y_0^* - \alpha x_0 > (y_1^* - \alpha x_1)^{\frac{1}{q_1}} > \ldots > (y_r^* - \alpha x_r)^{\frac{1}{q_r}} > \ldots > 0. \tag{21*}$$

Par application de (5)-(8), resp. (5*)-(8*), on a

$$\alpha \bar{x}_r - y_r = (\alpha x_r - y_r)^{\frac{1}{q_r}} + \zeta_r, \tag{22}$$

$$y_r^* - \alpha \bar{x}_r = (y_r^* - \alpha x_r)^{\frac{1}{q_r}} + \zeta_r^*. \tag{22*}$$

En vertu de (16), resp. (16*), on a donc respectivement

$$\alpha \bar{x}_r - \bar{y}_r - \zeta_r > 0, \tag{23}$$

$$\bar{y}_r^* - \alpha x_r^* - \zeta_r^* > 0, \tag{23*}$$

ce qui implique, pour la suite infinie d'inégalités (21), (21*),

$$\alpha x_0 - y_0 > \alpha \bar{x}_1 - y_1 - \zeta_1 > \ldots > \alpha \bar{x}_r - \bar{y}_r - \zeta_r > \ldots > 0, \tag{24}$$

$$y_0^* - \alpha x_0 > \bar{y}_1^* - \alpha \bar{x}_1^* - \zeta_1^* > \ldots > \bar{y}_r^* - \alpha x_r^* - \zeta_r^* > \ldots > 0. \tag{24*}$$

Or, en (8), resp. (8*), on a $\zeta_r > 0$, resp. $\zeta_r^* > 0$, donc

$$\alpha \bar{x}_r - \bar{y}_r > 0, \tag{25}$$

$$y_r^* - \alpha \bar{x}_r^* > 0 \tag{25*}$$

et par (13), resp. (13*), on a, pour les indices $r_\nu \in S_1$, resp. $r_\nu \in S_1^*$,

$$\zeta_{r_1} \geqq \zeta_{r_2} \geqq \ldots \geqq \zeta_r \geqq \ldots > 0, \tag{26}$$

$$\zeta_{r_1}^* \geqq \zeta_{r_2}^* \geqq \ldots \geqq \zeta_r^* \geqq \ldots > 0. \tag{26*}$$

On extrait de (21), resp. (21*), les termes aux indices figurant en (26), resp. (26*) et on les ajoute aux termes de (26), resp. (26*), ce qui engendre les suites *infinies* de termes positifs

$$(27) \qquad \alpha \overline{x}_{r_\nu} - \overline{y}_{r_\nu} > \alpha \overline{x}_{r_{\nu+1}} - \overline{y}_{r_{\nu+1}} > 0 \qquad (\nu \in S),$$

$$(27^*) \qquad \overline{y}^*_{r_\nu} - \alpha \overline{x}^*_{r_\nu} > y^*_{r_{\nu+1}} - \alpha \overline{x}^*_{r_{\nu+1}} > 0 \qquad (\nu \in S)$$

et implique, en vertu d'un critère général classique d'irrationalité ([5]) et en chacun des cas $\underline{\underline{a}}$, resp. $\underline{\underline{a}}^*$, l'irrationalité du nombre limite α.

Q. E. D.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) A. FRODA, *Mathematica Scandinavica*, 12, 1963, p. 199-208.

([2]) A. FRODA, *Rendiconti dell' Accad. dei Lincei*, VIII, 35, 1963, p. 472-478 et 38, 1965, p. 338-344 (Erratum : formule (17) à remplacer par

$$\frac{\lambda_r}{r^2} - \frac{8}{3r^4} < \frac{\mu_r}{r^2} - \frac{11}{6r^4}\Big).$$

([3]) A. FRODA, *Rev. Roum. Math. pures et appl.*, 9, 1964, p. 565-575; *Math., Z.* 89, 1965, p. 126-136.

([4]) Les formules du texte, numérotées (n), resp. (n^*), où $n \in S$, correspondent au cas $\underline{\underline{a}}$, resp. $\underline{\underline{a}}^*$.

([5]) F. KOKSMA, *Diophantische Approximationen*, Berlin, 1936, p. 53.

(*Institutul de Matematică al Academiei,*
str. Mihail Eminescu 47, Raionul 1 Mai, Bucarest, Roumanie.)

THÉORIE DES GROUPES. — *Les groupes libres modulo n* (1).
Note (*) de Mlle **Sophie Piccard**, présentée par M. Paul Montel.

La symétrie modulo n et les sous-groupes invariants modulo n.

Soit n un entier ≥ 2, soit G un groupe libre modulo n et soit $A = \{a_\lambda\}$, $\lambda \in \Lambda$, un ensemble de générateurs libres modulo n de ce groupe. Envisageons l'ensemble C_1 des éléments de G représentés par des compositions finies, totalement réductibles modulo n, d'éléments de A. Tout élément de C_1 a pour reste, modulo n, 1 et l'ensemble C_1 est un sous-groupe invariant de G.

Deux éléments a et b de G sont dits *symétriques modulo n* si $ab \in C_1$. Si tel est le cas et si a appartient à la classe de restes C_r, b fait alors partie de la classe $C_{r^{-1}}$. En particulier, l'élément a^{-1} est symétrique de a modulo n et tout élément b symétrique de a modulo n peut se mettre sous la forme $b = a^{-1}c$, $c \in C_1$. Deux éléments c et c^* de G sont dits conjugués modulo n s'il existe un couple a, b d'éléments de G, symétriques modulo n et tels que $acb = c^*$. Deux sous-groupes g et g^* de G sont appelés conjugués modulo n s'il existe un couple a, b d'éléments de G, symétriques modulo n et tels que $agb = g^*$.

Deux éléments conjugués modulo n de G ne sont pas forcément du même ordre. Il peut même arriver que l'un d'eux soit d'ordre fini et l'autre infini, et ils n'ont pas toujours le même reste modulo n. D'autre part, si g est un sous-groupe de G et si a, b est un couple d'éléments de G, symétriques modulo n, l'ensemble agb n'est pas nécessairement un sous-groupe de G. La condition nécessaire et suffisante pour que agb soit un sous-groupe de G c'est que $ba \in g$.

Un sous-groupe g de G est dit *invariant modulo n* si $agb = g$ quel que soit le couple a, b d'éléments de G, symétriques modulo n. En particulier, C_1 est un sous-groupe invariant modulo n de G. Il en est de même du sous-groupe de G formé de tous les éléments de G de degré $\equiv 0 \pmod n$ par rapport à tout élément d'un sous-ensemble propre quelconque A^* de A. G lui-même est aussi son propre sous-groupe invariant modulo n. Mais il n'en est pas forcément de même du sous-groupe $\{1\}$ de G qui n'est invariant modulo n que si C_1 se réduit au seul élément 1. Tout sous-groupe invariant modulo n contient la classe C_1 et C_1 est l'intersection de tous les sous-groupes invariants modulo n de G. C'est le plus petit sous-groupe invariant modulo n de G.

Si g_1 et g_2 sont deux sous-groupes invariants mod n de G, il en est de même de leur intersection $g = g_1 \cap g_2$. g est le plus grand minorant de g_1 et de g_2 et nous interpréterons l'opération $\cap$ que nous appellerons *inter* comme la première opération du treillis dont les éléments sont les sous-groupes invariants modulo n de G. D'autre part, appelons *union* de deux sous-groupes invariants modulo n de G, g_1 et g_2, et désignons par le

symbole $g_1 \cup g_2$ le sous-groupe de G engendré par les éléments de la réunion des deux ensembles g_1 et g_2. g est aussi le plus petit sous-groupe de G dont g_1 et g_2 sont sous-groupes. C'est le plus petit des majorants de g_1 et de g_2, invariant mod n. Avec les opérations *inter* et *union* l'ensemble $\mathfrak{I}$ de tous les sous-groupes invariants modulo n du groupe G est muni d'une structure de treillis dont C_1 est l'élément nul et dont G est l'élément universel. Tout sous-groupe invariant modulo n de G contient, avec tout élément d'une classe de restes C_r, la classe C_r tout entière.

Quel que soit le sous-groupe g_c du groupe G_c, l'ensemble des éléments de G qui constitue la réunion des ensembles C_r, éléments de g_c, est un sous-groupe invariant modulo n de G. D'autre part, quel que soit le sous-groupe g de G, invariant modulo n, l'ensemble des classes C_r qui contiennent des éléments de g est un sous-groupe du groupe G_c. Tout sous-groupe invariant modulo n de G est aussi invariant tout court, mais la réciproque n'est pas vraie. Ainsi, par exemple, si A^* est un sous-ensemble propre de A et si g est le sous-groupe de G formé de toutes les compositions finies d'éléments de A de degré nul par rapport à chaque élément de A^*, g est un sous-groupe invariant de G, mais ce sous-groupe n'est pas invariant modulo n.

Les ensembles « admis » de générateurs libres modulo n d'un groupe libre modulo n et le caractère intrinsèque de la classe C_1.

Les ensembles de générateurs libres modulo n d'un groupe G libre modulo n se déduisent les uns des autres par des opérations élémentaires.

Les opérations élémentaires admises lors du passage d'un ensemble de générateurs libres modulo n à un autre sont, d'une part, l'opération qui consiste à remplacer un élément quelconque a d'un ensemble A de générateurs libres modulo n, de G par son inverse $a^{-1} = a^*$ ou encore, lorsque a est d'ordre fini $mn (m \geq 1)$, par $a^k = a^*$, où k est un entier quelconque de la suite $1, 2, \ldots, mn - 1$, premier avec mn. On passe ainsi de l'ensemble de générateurs A à $A^* = A - \{a\} \cup \{a^*\}$.

Quelle que soit la relation caractéristique $f(a, a_2, \ldots, a_k) = 1$ reliant des éléments de A, parmi lesquels figure l'élément a, on en déduit une relation caractéristique de A^* en y remplaçant a par a^{*-1} quel que soit l'ordre de a, ou par $a^{kj} = a^{*j}$, j désignant l'entier de la suite $1, 2, \ldots, mn - 1$, tel que $kj \equiv 1 \pmod{mn}$, si a est d'ordre mn.

On obtient un ensemble F^* de relations caractéristiques de A^* à partir de toute famille F de relations caractéristiques de A et en procédant à la substitution indiquée dans toute relation de F qui contient explicitement l'élément a.

Il est à noter que quel que soit l'entier k, si $f(a, a_2, \ldots, a_k)$ est une composition finie d'éléments de A parmi lesquels figure a, totalement réductible modulo n, $f(a^k, a_2, \ldots, a_n)$ est aussi totalement réductible modulo n et par suite toute relation de la famille F^* est triviale modulo n donc A^* est également un ensemble de générateurs libres modulo n de G,

D'autre part, on passe d'un ensemble donné A de générateurs libres modulo n de G à un autre admis, A^*, en remplaçant un élément quelconque a de A par le produit à droite, à gauche ou des deux côtés à la fois de a par des compositions finies totalement réductibles modulo n d'éléments de l'ensemble $A - \{a\}$. Soient g et h deux telles compositions. Soit $a^* = gah$ et soit $A^* = A - \{a\} \cup \{a^*\}$. On a $a = g^{-1} a^* h^{-1}$, g^{-1} et h^{-1} sont à leur tour des compositions finies totalement réductibles modulo n d'éléments de A et l'on obtient un ensemble F^* de relations caractéristiques de A^* en partant d'un ensemble F de relations caractéristiques de A et en remplaçant dans chacune de ces relations qui contient a, l'élément a par $g^{-1} a^* h^{-1}$. Toute relation de la famille F^* est triviale modulo n de sorte que A^* est également un ensemble de générateurs libres modulo n de G.

Les deux opérations élémentaires décrites ci-dessus peuvent être répétées sur n'importe quel élément d'un ensemble donné de générateurs libres modulo n de G et permettent de déduire d'un ensemble donné de générateurs libres modulo n de G d'autres ensembles de la même nature. Les ensembles de générateurs libres modulo n déduits ainsi les uns des autres, en partant d'un ensemble donné A sont les ensemble « admis » de générateurs libres modulo n et si A^* et A^{**} sont deux ensembles admis quelconques de générateurs libres modulo n de G, tout élément de A^* s'exprime par une composition finie d'éléments de A^{**} qui, réduite modulo n, a pour reste, soit un éléments a^{**} de A^{**}, soit son inverse a^{**-1}, soit encore une puissance entière a^{**k} de a^{**}, dont l'exposant k satisfait les conditions : $1 \leq k \leq mn - 1$ et k est premier avec l'ordre mn de a^{**}, si a^{**} est d'ordre fini mn, et toute composition finie d'éléments de A, totalement réductible modulo n, lorsqu'on y remplace les éléments de A^* par les compositions finies d'éléments de A^{**} qui les représentent, devient une composition finie totalement réductible modulo n d'éléments de A^{**}. La réciproque étant également vraie, il s'ensuit que la classe C_1 a un caractère intrinsèque, elle est indépendante de la base admise à partir de laquelle elle a été définie.

Notons que si c est un élément libre modulo n d'un groupe G libre modulo n et si a, b est un couple d'éléments de G symétriques modulo n, l'élément acb n'est pas nécessairement libre modulo n.

En effet, soit, par exemple $n = 3$ et soit G le groupe cyclique libre modulo 3 engendré par un élément a d'ordre $12 : a^{12} = 1$. Quel que soit l'entier k de la suite 1, 2, ..., 11, les deux éléments a^k et a^{-k+3} de G sont symétriques modulo 3 et l'on a $a^k a a^{-k+3} = a^4$. Cet élément n'est pas générateur de G, il n'est donc pas un élément libre modulo 3 de G, alors que a est libre modulo 3.

(*) Séance du 27 septembre 1965.
(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2794.

(*Fahys* 129, 2000 *Neuchâtel, Suisse.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Algèbres de composition d'opérateurs intégro-différentiels à coefficients noyaux-distributions.* Note (*) de M. **Serge Vasilach**, présentée par M. Henri Villat.

Résultats essentiels de l'étude de quelques algèbres de composition d'opérateurs intégro-différentiels linéaires à coefficients noyaux-distributions.

On rencontre de telles algèbres de composition dans la théorie de certaines classes d'équations intégro-différentielles linéaires, qui feront l'objet de nos publications ultérieures.

1. Algèbres de composition des noyaux semi-réguliers et semi-compacts. — 1° *Préliminaires.* — Dans tout ce qui suit, on suppose connus les résultats de la théorie des distributions à valeurs vectorielles et de la composition des noyaux distributions, tels qu'ils sont exposés dans L. Schwartz [(1), (2), (3)].

Soient X^l, Y^m, Z^n trois espaces euclidiens; $S(x, y) \in \mathcal{D}'_{x,y}$; $T(y, z) \in \mathcal{D}'_{y,z}$ deux noyaux-distributions sur $X^l \times Y^m$ et $Y^m \times Z^n$ respectivement.

On appelle produit de composition de S et T, qu'on note $(S \circ T)(x, z)$, l'opération

$$(S \circ T)(x, z) = \int_{Y^m} S(x, y)\, T(y, z)\, dy \tag{1}$$

dans le cas où cette opération a un sens.

Le théorème des noyaux [(1), chap. I, prop. 25, p. 93]

$$\mathcal{D}'_{x,y} = \mathcal{D}'_x(\mathcal{D}'_y) = \mathcal{D}'_x \hat{\otimes}_\varepsilon \mathcal{D}'_y = \mathcal{D}'_x \hat{\otimes} \mathcal{D}'_y \tag{2}$$

permet de donner un sens à l'opération (1). S'il existe un espace de distributions normal $\mathcal{H}_y$, ayant la propriété d'approximation par troncature et régularisation, et si $(\mathcal{H}_y)'_c$ est le dual de $\mathcal{H}_y$, muni de la topologie de la convergence uniforme sur les parties convexes équilibrées compactes de $\mathcal{H}_y$, alors, pour

$$S(x, y) \in \mathcal{D}'_x \hat{\otimes} (\mathcal{H}_y)'_c, \qquad T(x, y) \in \mathcal{H}_y \hat{\otimes} \mathcal{D}'_z,$$

le produit de composition donné par (1) existe, ne dépend pas de l'espace $\mathcal{H}_y$ [(1), prop. 34] et est associatif, c'est-à-dire que pour X^l, Y^m, Z^n, U^p espaces euclidiens et $R \in \mathcal{D}'_{x,y}$; $S \in \mathcal{D}'_{y,z}$; $T \in \mathcal{D}'_{z,u}$, s'il existe des espaces de distributions normaux $\mathcal{H}_y$, $\mathcal{M}_z$ ayant la propriété d'approximation par troncature et régularisation, tels que

$$R \in \mathcal{D}'_x \hat{\otimes} (\mathcal{H}_y)'_c, \qquad S \in \mathcal{H}_y\, \varepsilon\, (\mathcal{M}_z)'_c, \qquad T \in \mathcal{M}_z \hat{\otimes} \mathcal{D}'_u,$$

alors on a

$$R \circ S \circ T = (R \circ S) \circ T = R \circ (S \circ T). \tag{3}$$

La composition ainsi définie est une application bilinéaire hypocontinue [(1), chap. I, p. 120].

2° *Algèbre de composition des noyaux semi-réguliers et semi-compacts à gauche* (resp. à droite). — Soient X^n, Y^n, Z^n trois espaces isomorphes à l'espace euclidien R^n. Si l'on identifie X^n, Y^n, Z^n à R^n, le produit de composition (1) s'écrit sous la forme

$$(4)\qquad (P \circ Q)(x, y) = \int_{R^n} P(x, \xi)\, Q(\xi, y)\, d\xi.$$

On a :

PROPOSITION 1. — *L'ensemble* $\mathfrak{U}_s$ (resp. $\mathfrak{U}_d$) *des noyaux semi-réguliers et semi-compacts à gauche* (resp. semi-réguliers et semi-compacts à droite) *muni des deux lois de composition interne définies par le produit de composition* (4) *et l'addition, est une algèbre de composition sur le corps des nombres réels ou complexes, non commutative, ayant pour élément unité le noyau régulier-compact* $\delta(x-y) = \delta(y-x)$.

PROPOSITION 2. — *L'ensemble* $\mathcal{D}'_{x,y}$ *des distributions sur* $R^n_x \times R^n_y$, *est un module de composition à droite* (resp. à gauche) *par rapport à l'algèbre de composition* $\mathfrak{U}_s$ (resp. $\mathfrak{U}_d$).

2. ALGÈBRES DE COMPOSITION D'OPÉRATEURS INTÉGRO-DIFFÉRENTIELS LINÉAIRES. — 1° *Définition des opérateurs intégro-différentiels.* — Soient :

R^n l'espace euclidien à n dimensions;

$x = \{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$ (resp. $\xi = \{\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n\}$) un point quelconque de (R^n_x) [resp. (R^n_ξ)];

$\mathfrak{U}_s$ (resp. $\mathfrak{U}_d$) l'algèbre de composition des noyaux semi-réguliers et semi-compacts à gauche (resp. à droite) sur $R^n \times R^n$.

DÉFINITION 1. — *On appelle opérateur intégro-différentiel linéaire à coefficients-distributions, tout opérateur* $P(x)$, *dépendant de* $x \in (R^n_x)$, *défini par la relation*

$$(5)\qquad \int_{R^n} \sum_{|j| \leq p} P_j(x, \xi) \frac{\partial^{|j|}}{\partial \xi^j}(\cdot)\, d\xi,$$

où :

$$(6)\qquad \left\{ \begin{aligned} & j = \{j_1, j_2, \ldots, j_n\} \in N^n, \qquad N = \{0, 1, 2, \ldots\}; \\ & |j| = j_1 + j_2 + j_3 + \ldots + j_n \in N; \\ & d\xi = d\xi_1\, d\xi_2 \ldots d\xi_n; \\ & \frac{\partial^{|j|}}{\partial \xi^j} = \frac{\partial^{j_1+j_2+\ldots+j_n}}{\partial \xi_1^{j_1}\, \partial \xi_2^{j_2} \ldots \partial \xi_n^{j_n}}; \\ & P_j(x, \xi) \in \mathcal{D}'_{x,\xi}, \quad \forall j \in N. \end{aligned} \right.$$

DÉFINITION 2. — *Soient* $P(x)$, $Q(x)$ *deux opérateurs, définis respectivement par la relation* (5) *et la relation*

$$(7)\qquad Q(x) = \int_{R^n} \sum_{|k| \leq q} Q_k(x, \xi) \frac{\partial^{|k|}}{\partial \xi^k}(\cdot)\, d\xi.$$

On appelle produit de composition des opérateurs $P(x)$ *et* $Q(x)$, *l'opérateur* $(P \circ Q)(x)$ *défini par la relation*

$$(8) \qquad (P \circ Q)(x) = \int_{R^n} \sum_{|k| \leq q} \left(\int_{R^n} \sum_{|j| \leq p} P_j(x, \xi) \frac{\partial^{|j|}}{\partial \xi^j} Q_k(\xi, \eta)\, d\xi \right) \frac{\partial^{|k|}}{\partial \eta^k}(\,.\,)\, d\eta$$

dans le cas où l'opération du second membre de (4) *a un sens.*

Il en est ainsi, par exemple, si les $P_j(x, \xi)$ sont des distributions quelconques en $(x, \xi) \in (R^n)_x \times (R^n)_y$, et les $Q_k(\xi, \eta)$ des noyaux semi-réguliers et semi-compacts à gauche, les dérivations, dans ce cas, étant prises au sens des fonctions ou, si les $P_j(x, \xi)$ sont des noyaux semi-réguliers et semi-compacts à droite, et les $Q_k(\xi, \eta)$ des distributions quelconques en $(\xi, \eta) \in (R^n)_\xi \times (R^n)_\eta$, avec les opérateurs de dérivation pris au sens des distributions.

Théorème 1. — *Soit* $\mathfrak{U}_s$ (resp. $\mathfrak{U}_d$) *l'algèbre de composition sur le corps des nombres réels ou complexes, des noyaux semi-réguliers et semi-compacts à gauche* (resp. semi-réguliers et semi-compacts à droite).

Soit B_s (resp. B_d) *l'ensemble des opérateurs intégro-différentiels définis par la relation* (5) [resp. (7)], *et dont les coefficients* $P_j(x, \xi)$ [resp. $Q_k(x, \xi)$] *sont des éléments de l'algèbre* $\mathfrak{U}_s$ (resp. $\mathfrak{U}_d$), *avec les opérateurs de dérivation au sens des fonctions dans* $\mathfrak{U}_s$, *et au sens des distributions dans* $\mathfrak{U}_d$.

Dans ces conditions, l'ensemble B_s (resp. B_d) *muni des deux lois internes, définies par la composition* (8) *et l'addition*

$$(9) \qquad P(x) + Q(x) = \int_{R^n} \sum_{|j| \leq \max(p, q)} [P_j(x, \xi) + Q_j(x, \xi)] \frac{\partial^{|j|}}{\partial \xi^j}(\,.\,)\, d\xi$$

est une algèbre de composition sur le corps des nombres réels ou complexes, non commutative, ayant pour élément unité à gauche, pour l'opération de composition, l'opérateur

$$(10) \qquad I(x) = \int_{R^n} \delta(x - \xi)(\,.\,)\, d\xi.$$

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) L. Schwartz, *Théorie des distributions à valeurs vectorielles* (*Ann. Inst. Fourier*, chap. I, 7, 1957, p. 51; chap. II, 8, 1958, p. 201).

(2) L. Schwartz, *Produits tensoriels topologiques d'espaces vectoriels topologiques*, Seminaire Schwartz, 1953-1954.

(3) L. Schwartz, *Théorie des noyaux*, Proc. International Congress of Mathematicians, 1950.

(*Institut Blaise-Pascal*, 23, *rue du Maroc*, *Paris*, 19e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *L'approximation pondérée sur des progressions arithmétiques d'intervalles ou de points.* Note (*) de M. **Paul Koosis**, présentée par M. André Lichnerowicz.

1. *Notations.* — Si $0 < \rho < 1/2$, on désignera par E_ρ l'ensemble

$$\bigcup_{-\infty}^{\infty} [n-\rho, n+\rho].$$

Soit $W(x)$ une fonction continue et ≥ 1 sur E_ρ, telle que $W(x) \to \infty$ lorsque $x \to \pm\infty$ dans E_ρ. On va noter par $C_W(E_\rho)$ l'ensemble des fonctions $f(x)$, continues sur E_ρ, telles que $f(x)/W(x) \to 0$ lorsque $x \to \pm\infty$ dans E_ρ. Pour $f \in C_W(E_\rho)$ on écrit $\| f \|_{W,E_\rho} = \sup_x (|f(x)|/W(x))$; $C_W(E_\rho)$, muni de la norme $\| \ \|_{W,E_\rho}$, est un espace de Banach. Si $A > 0$, on note par $C_W(E_\rho, A)$ la fermeture, dans $C_W(E_\rho)$ de l'ensemble des sommes finies de la forme $\sum_{-A \leq \lambda \leq A} a_\lambda e^{i\lambda x}$. Si $W(x)$ satisfait à la condition supplémentaire

$$|x|^K/W(x) \to 0 \quad \text{pour } x \to \pm\infty \text{ dans } E_\rho \text{ et tout } K > 0,$$

on désigne par $C_W(E_\rho, 0)$ la fermeture, dans $C_W(E_\rho)$, de l'ensemble des polynomes.

Soit $W(n)$ une fonction ≥ 1, définie sur $\mathbf{Z}$, telle que $|n|^K/W(n) \to 0$, $n \to \pm\infty$, pour tout $K > 0$. On note par $C_W(\mathbf{Z})$ l'ensemble des fonctions $F(n)$ définies sur $\mathbf{Z}$, ayant la propriété $F(n)/W(n) \to 0$, $n \to \pm\infty$, et l'on pose, pour $F \in C_W(\mathbf{Z})$, $\| F \|_{W,\mathbf{Z}} = \sup_n (|F(n)|/W(n))$. $C_W(\mathbf{Z})$, normé par $\| \ \|_{W,\mathbf{Z}}$, est un espace de Banach, et l'on désigne par $C_W(\mathbf{Z}, 0)$ la fermeture, dans $C_W(\mathbf{Z})$, de l'ensemble des polynomes.

2. *L'approximation pondérée sur* E_ρ. — Les extensions suivantes de la solution, donnée par Akhiezer [(1), (2)], du problème de Bernstein, sont valables :

Théorème 1. — *Pour que* $C_W(E_\rho, A) = C_W(E_\rho)$, *il faut et il suffit qu'il y ait des sommes finies*

$$f(x) = \sum_{-A \leq \lambda \leq A} a_\lambda e^{i\lambda x}$$

telles que $\| f \|_{W,E_\rho} \leq 1$, *qui rendent l'intégrale*

$$\int_{E_\rho} \frac{\log |f(x)|}{1+x^2} dx$$

arbitrairement grande.

THÉORÈME 2. — *Pour que* $C_W(E_\rho, 0) = C_W(E_\rho)$ [$W(x)$ *satisfaisant à la condition supplémentaire indiquée au n° 1*], *il faut et il suffit qu'il y ait des polynomes* $P(x)$, *tels que* $\| P \|_{W, E_\rho} \leq 1$, *qui rendent* $\int_{E_\rho} [\log | P(x) | / 1 + x^2] \, dx$ *arbitrairement grand.*

COROLLAIRE. — *Si* $\int_{E_\rho} [\log W(x)/1 + x^2] \, dx < \infty$, *on a* $C_W(E_\rho, 0) \neq C_W(E_\rho)$, *et* $C_W(E_\rho, A) \neq C_W(E_\rho)$ *pour tout* $A > 0$.

Voici comment ces résultats sont démontrés. Posons $\mathfrak{S}_\rho = \mathbf{C} \sim E_\rho$, et notons par $\omega_\rho(z)$ la fonction, harmonique et bornée dans $\mathfrak{S}_\rho$, qui prend la valeur 1 sur le composant $[-\rho, \rho]$ de sa frontière, et qui vaut 0 sur les autres segments de E_ρ. On démontre l'inégalité

$$\omega_\rho(z) \leq C_\rho \frac{|y| + 1}{x^2 + (|y| + 1)^2},$$

avec une constante C_ρ dépendant uniquement de ρ. Moyennant cette évaluation on montre, pour les sommes finies $f(x)$ mentionnées dans l'énoncé du théorème 1, que l'inégalité

$$\int_{E_\rho} \frac{\log^+ |f(x)|}{1 + x^2} \, dx \leq 1$$

entraîne une autre de la forme $\log | f(z) | \leq \Phi_\rho(z) + A | y |$, $z \in \mathbf{C}$; $\Phi_\rho(z)$ étant une fonction, dépendant uniquement de z, telle que $\Phi_\rho(z) = o(|z|)$ pour $z \to \infty$. A partir de là, les théorèmes 1 et 2 s'obtiennent de la façon habituelle [*voir* (1), (2)].

3. *L'approximation pondérée sur* **Z**. — Lorsque $\rho \to 0$, on trouve, pour la fonction $\Phi_\rho(z)$ du dernier numéro,

$$\Phi_\rho(z)/\rho \to \infty \quad \text{pour tout } z \notin \mathbf{Z}.$$

La méthode employée dans l'étude de l'approximation pondérée sur E_ρ est donc inapplicable quand il s'agit de **Z** au lieu de E_ρ. Il est d'ailleurs facile de construire une suite de polynomes $P_K(z)$, telle que $P_K(i) \to \infty$ tandis que les sommes

$$\sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\log^+ | P_K(n) |}{1 + n^2}$$

restent bornées.

Cela nonobstant, on a le

THÉORÈME 3. — *A chaque* $\varepsilon > 0$ *correspond un* $\delta > 0$ *tel que, pour tout polynome* $P(z)$ *de la forme* $\prod [1 - (z^2/a_j)]$, *les* a_j *étant réels, l'inégalité* $\sum_{-\infty}^{\infty} [\log^+ | P(n) | / 1 + n^2] < \delta$ *entraîne* $\log | P(z) | < \varepsilon |z|$ *dans* **C**.

La démonstration de ce résultat comporte plusieurs procédés, dont :

(i) La minoration de la somme $\sum_{n \in I} [\log^{+} | P(n) / | n^2]$ par $\int_{I} [\log | P(x) | / x^2] \, dx$, lorsque I est un intervalle sans zéros de $P(z)$,

(ii) La construction géométrique de certains intervalles, renfermant les zéros de $P(x)$, analogues à *l'ensemble de voisinage* de V. Bernstein [(3), p. 259],

(iii) L'emploi de certaines formules venant de la théorie élémentaire du potentiel,

(iv) Une évaluation de la différence $\int_{-a}^{0} u(x) \, dx - a \int_{0}^{1} u(x) \, dx$ pour certaines fonctions $u(z)$, harmoniques dans le demi-plan supérieur.

Du théorème 3 découle aisément le

THÉORÈME 4. — *Si* $\sum_{-\infty}^{\infty} [\log W(n) / 1 + n^2] < \infty$, *on a* $C_W(\mathbf{Z}, 0) \neq C_W(\mathbf{Z})$.

L'ensemble **Z** se comporte donc un peu comme s'il était de capacité positive, bien qu'étant de capacité nulle.

Un exposé détaillé de ces résultats paraîtra ultérieurement.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) N. I. AKHIEZER, *Ouspekhi Mat. Nauk*, t. 11, fasc. 4, (70), 1956, p. 3-43.

(2) N. I. AKHIEZER, *Doklady A. N.*, 93, n° 6, 1953, p. 949-952.

(3) V. BERNSTEIN, *Leçons sur les progrès récents de la théorie des séries de Dirichlet*, Gauthier-Villars, Paris, 1933.

(*Université de Californie, Los Angelès, États-Unis.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de Fourier uniformément convergentes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Kahane** et **Yitzhak Katznelson**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On désigne par C l'ensemble des fonctions continues 2π-périodiques à valeurs complexes (c'est un espace de Banach, avec la norme $\|f\|_C = \sup_t |f(t)|$) :

— par $S(f) = \sum_{-\infty}^{\infty} \hat{f}_n e^{int}$ la série de Fourier de f;

— par $S_N(f, t) = \sum_{-N}^{N} \hat{f}_n e^{int}$ les « sommes de Fourier symétriques » de f;

— par $S_{MN}(f, t) = \sum_{M}^{N} \hat{f}_n e^{int}$ les « sommes de Fourier non symétriques » de f;

— par A, resp. A (ω_n), l'ensemble des f dont la série de Fourier est absolument convergente, resp. absolument convergente après multiplication de $\hat{f}_n$ par $\omega_n > 0$ $\left(\text{c'est un espace de Banach avec la norme } \|f\|_A = \sum_{-\infty}^{\infty} |\hat{f}_n|, \text{ resp. } \|f\|_{A(\omega_n)} = \sum_{-\infty} |\hat{f}_n| \omega_n\right)$;

— par U, l'ensemble des f dont la série de Fourier est uniformément convergente [c'est un espace de Banach, avec la norme $\|f\|_U = \sup_{N,t} |S_N(f, t)|$; plus précisément, c'est le sous-espace fermé engendré par les polynomes trigonométriques dans l'espace de Banach U_0 de toutes les g bornées telles que $\|g\|_U < \infty$; *ce n'est pas* $C \cap U_0$];

— par U^*, l'ensemble des f dont les sommes de Fourier non symétriques sont uniformément convergentes (c'est un espace de Banach, avec la norme $\|f\|_{U^*} = \sup_{M,N,t} |S_{MN}(f, t)|$);

— par U^T, le sous-espace de U formé par les f « du type de Taylor », c'est-à-dire telles que $\hat{f}_n = 0$ pour $n < 0$.

Le point de départ de cette Note est un théorème de R. Salem ([1]), selon lequel il existe une $f \in U$ telle que $f^2 \notin U$. R. Salem avait oralement posé la question : peut-on remplacer U par U^T? La réponse est positive (corollaire du théorème 1).

Le théorème de Salem peut s'interpréter au moins de trois manières : 1° U n'est pas une algèbre; 2° la fonction $x \to x^2$ n'opère pas dans U;

3° l'algèbre M (U) des multiplicateurs de U n'est pas U lui-même. Nous allons préciser ces énoncés, tant en ce qui concerne U^* que U.

Théorème 1. — U^* *n'est pas une algèbre.*

Corollaire. — *Il existe* $f \in U^{T}$ *telle que* $f^2 \notin U^{T}$.

Théorème 2. — *Soit* $F(x)$ *une fonction continue à valeurs complexes définie sur un intervalle réel* I, *qui n'est pas affine sur* I (*resp. qui n'est affine sur aucun sous-intervalle*). *Il existe une* $f \in U^*$, *à valeur dans* I, *telle que la série de Fourier de* $F(f(t))$ *diverge en un point* (*resp. hors d'un ensemble de première catégorie*).

Corollaire. — *Les seules fonctions qui opèrent dans* U (ou U^*) *sont les fonctions affines.*

Théorème 3. — 1° $A(\omega_n) \subset M(U)$ *si et seulement si* $A(\omega_n) \subset A(\log(2+|n|))$; 2° A *est strictement contenue dans* $M(U^*)$; 3° A *est le plus grand espace de Banach fortement homogène contenu dans* $M(U^*)$.

(Un espace de Banach B contenu dans C est dit homogène si, pour toute $f \in B$ et u réel, on a

$$\|f_u\|_B = \|f\|_B \quad \text{et} \quad \lim_{u \to 0} \|f - f_u\|_B = 0, \quad \text{avec} \quad f_u(t) = f(t-u).$$

Il est dit fortement homogène si de plus, pour toute $f \in B$ et n entier $\neq 0$,

$$\|f(nt)\|_B = \|f(t)\|_B).$$

Démonstrations. — Elles sont fondées sur les formules suivantes, où p et q représentent des polynomes trigonométriques, de degrés $\delta(p) \geqq 2$ et $\delta(q) \geqq 2$:

$$(1) \qquad \|p(\lambda t)\, q(t)\|_{U^*} \leqq \|p\|_{U^*} \|q\|_C + 2 \sup_n |\hat{p}_n| \cdot \|q\|_{U^*} \qquad [\lambda > 1 + 2\delta(q)];$$

$$(2) \qquad \|p\|_{U^*} \leqq \|p\|_C L_{\delta(p)} \leqq \|p\|_C \log \delta(p);$$

$$(3) \qquad \|pq\|_{U^*} \leqq 10 \|p\|_{U^*} \|q\|_C \log \delta(q).$$

(1) est facile. En (2), L_δ désigne la constante de Lebesgue. Pour avoir (3), on utilise (2) après avoir écrit

$$S_{MN}(pq) = S_{MN}(rq) + S_{MN}((p-r)\,q),$$

où

$$r = S_{M-\mu, M+\mu}(p) + S_{N-\mu, N+\mu}(p) \qquad [\mu = 1 + 2\delta(q)].$$

Le théorème 1 découle du théorème 2 et aussi du théorème 3 (3°).

Démonstration du théorème 2. — Quitte à soustraire une fonction affine et à translater I, on peut supposer $F(0) = 0$ et $F(x) > 0$ pour $0 < x < a$. Soit φ une fonction de la classe A, comprise entre 0 et 1, nulle au voisinage de 0, telle que $\varphi(t)\, D_N(t) \geqq 0$ et $\varphi(t) = 1$ sur un ensemble E vérifiant

$$\frac{1}{\pi} \int_E D_N(t)\, dt \geqq \frac{1}{10} \log N,$$

où $D_N(t)$ est le noyau de Dirichlet d'ordre N. Soit

$$p(t) = \frac{1}{\sqrt{\nu}} \sum_{1}^{\nu} \pm \cos nt;$$

pour un choix convenable des $\pm$, on a $\|p\|_{U^*} \leqq 16$; sur un intervalle de longueur supérieure à $2\pi/1000$, on a $p(t) > 1/2$. D'après (1), on peut choisir ν assez grand pour que, lorsque λ est assez grand, $\|p(\lambda t)\varphi(t)\|_{U^*} \leqq 17$. D'autre part, pour λ assez grand, et $\varepsilon < a/16$,

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} F(\varepsilon p(\lambda t)\varphi(t))\, D_N(t)\, dt \geqq \frac{1}{10\,001} m_\varepsilon \log N,$$

où $m_\varepsilon = \inf\limits_{|x| \geqq \varepsilon/2} F(x)$.

On peut alors choisir $\varepsilon = \varepsilon_j = 1/j^2$, $N = N_j$ assez grand, $\varphi = \varphi_j$ à support disjoint de $\varphi_{j-1}, \varphi_{j-2}, \ldots$ (possible si N_j est assez grand), $p = p_j$ et $\lambda = \lambda_j$, pour que, en notant

$$f(t) = \sum_{j=1}^{\infty} \varepsilon_j p_j(\lambda_j t)\varphi_j(t),$$

la série de Fourier de $F(f(t))$ soit divergente en o.

Si, de plus, on suppose que F n'est nulle part affine, on peut construire une fonction $f \in U^*$ telle que la série de Fourier de $F(f(t))$ diverge sur un ensemble dénombrable donné $\{t_j\}$; il suffit de définir par induction $f_j \in U^*$, telle que $S(F(f_j), t)$ diverge en $t_1, t_2, \ldots, t_j$, et $\|f_{j+1} - f_j\|_{U^*} \leqq 1/j^2$ [on peut prendre $f_{j+1} - f_j$ portée par un voisinage de t_{j+1}, grâce au fait que F n'est pas affine au voisinage de $F(f_j(t_{j+1}))$]. En choisissant $\{t_j\}$ dense sur $[-\pi, \pi]$, l'ensemble où les sommes partielles $S_N(F(f), t)$ sont bornées est de première catégorie.

Démonstration du théorème 3. — Le 1° résulte de

$$\frac{1}{10}\log|n| \leqq \|e^{int}\|_{M(U^*)} \leqq \log|n| \qquad (|n| \geqq 2);$$

pour la première inégalité, multiplier

$$s_n(t) = \sum_{m=1}^{n} \frac{\sin mt}{m}$$

par e^{int}; pour la seconde, appliquer (2). 2° Comme $\|e^{int}\|_{M(U^*)} = 1$, on a $A \subset M(U^*)$. L'inclusion stricte résulte de (3), qui montre que la norme dans $M(U^*)$ peut être beaucoup plus petite que dans A. 3° Montrons que, pour tout q,

$$\lim_{\lambda \to \infty} \|q(\lambda t)\|_{M(U^*)} = \|q\|_A.$$

Pour cela, définissons $p(t)$ par $\hat{p}_n \hat{q}_{-n} = |\hat{q}_n|$ et $\hat{p}_n = 0$ si $\hat{q}_n = 0$; choisissons un entier $\nu \geqq \exp\|p\|_{U^*}$, et $\lambda > 1 + 2\nu$. D'après (1),

$$\|p(\lambda t)\, s_\nu(t)\|_{U^*} \leqq 10 \log \nu,$$

et d'autre part (en considérant la somme $S_{0\nu}$),

$$\| q(\lambda t)\, p(\lambda t)\, s_\nu(t) \|_{U^*} \geq \frac{1}{2} \| q \|_A \log \nu,$$

ce qui achève la démonstration.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) R. SALEM, *Duke Math. J.*, 10, 1943, p. 711-716.

(Département de Mathématiques, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les algèbres de fonctions dans un groupe compact.* Note (*) de M. **Rudi Hirschfeld**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Soient G un groupe compact métrisable, A une algèbre de fonctions continues complexes dans G, contenant une « fonction en pic » et toutes ses translatées à droite. On démontre que toute fonction continue complexe dans G peut être approchée uniformément par des fonctions de A.

1. Soient X un espace compact, C(X) l'algèbre des fonctions continues *complexes* dans X, muni de la topologie de la convergence uniforme dans X. Soit A une sous-algèbre fermée de C(X), à élément unité et pour laquelle X est l'espace des idéaux maximaux.

Supposons que A vérifie l'axiome suivant :

(P) *Quel que soit le point* $p \in X$, *il existe* $\varphi_p \in A$ *tel que*

$$\varphi_p(p) = 1, \quad \textit{mais} \quad |\varphi_p(x)| < 1 \quad \textit{pour tout } x \in X \setminus \{p\}.$$

Cela étant, on arrive au problème d'approximation fondamental que voici : l'abondance de telles « fonctions en pic » φ_p dans A, entraîne-t-elle l'égalité $A = C(X)$?

Or, la topologie dans X doit satisfaire au premier axiome de dénombrabilité, un système dénombrable de voisinages d'un point quelconque p étant fourni par les ouverts $\{x : |\varphi_p(x)| > 1 - n^{-1}\}$, où $n \in \mathbf{N}$. Par conséquent, on se limitera au cas le plus intéressant où X est métrisable [*voir* ([1]), p. 72].

Quoiqu'on ne connaisse pas (encore) de contre-exemples, on n'a pu résoudre ce problème que pour des espaces X très spéciaux (communication orale de M. F. Birtel).

2. Théorème. — *Soient* G *un groupe compact métrisable,* μ *sa mesure de Haar, et* A *une sous-algèbre fermée de* C(G). *Supposons que* A *contienne une fonction* φ, *ainsi que ses translatées unilatérales, telle que les conditions suivantes soient remplies :*

(i) $\varphi(e) = 1$, *mais* $|\varphi(x)| < 1$ *pour* $x \in G \setminus \{e\}$;

(ii) $M = \sup_{n \in \mathbf{N}} \int_G |\varphi|^n d\mu \Big/ \left|\int_G \varphi\, d\mu\right| < \infty$.

Alors, on a $A = C(G)$.

Évidemment, l'algèbre A vérifie l'axiome (P), les « fonctions en pic » étant les translatées de φ. Remarquons qu'on n'a pas besoin de supposer ni que X soit l'espace des idéaux maximaux, ni que A possède l'élément unité. M. W. Wils nous a signalé des exemples montrant que le théorème est en défaut lorsqu'on omet la condition (ii).

La démonstration ci-dessous fera appel à la belle méthode utilisée par Weierstrass, en 1885 ([2]), pour établir son théorème classique sur l'approximation; à vrai dire, le théorème ci-dessus n'en est qu'une des applications les plus simples, et l'on publiera, ultérieurement, le cas plus général d'un semi-groupe opérant dans un espace compact.

3. En vertu de (ii), les fonctions

$$\psi_n = \frac{\varphi^n}{\int \varphi^n d\mu} \qquad \left(n \in \mathbf{N}, \int = \int_G\right)$$

sont des éléments bien définis de A.

Supposons que A contienne les translatées à droite $S_y\varphi : x \leadsto \varphi(xy)$, où $y \in G$. Prenons une fonction f de C(G) et formons la convolution

$$f_n(x) = \int \psi_n(xy) f(y^{-1}) \, d\mu(y).$$

On peut écrire

$$(1) \qquad f_n(x) = \int [S_y \psi_n](x) f(y) \, d\mu(y),$$

d'où l'on voit que f_n est limite de combinaisons linéaires des translatées $S_y\psi_n$. Montrons qu'il s'agit d'une limite uniforme.

Lemme 1. — *Quel que soit* $f \in C(G)$ *et* $n \in \mathbf{N}$, *on a* $f_n \in A$.

Démonstration. — Par l'hypothèse, chaque $S_y\varphi$ appartient à l'algèbre A, d'où $S_y(\varphi^n) = (S_y\varphi)^n \in A$, aussi que $S_y\psi_n \in A$. A étant une algèbre uniformément fermée, il suffit de prouver que l'intégrale (1) est limite uniforme de combinaisons convexes des $S_y\psi_n$.

Or, il est bien connu que tout élément de C(G) est presque périodique dans le groupe compact G et que sa moyenne égale son intégrale dans G. En outre, on tire de la théorie des fonctions presque périodiques [*voir* ([3]), p. 136 et ([4]), p. 52] que, pour chaque $\varepsilon > 0$, on peut trouver des éléments $y_1, \ldots, y_m$ de G, tels que, quel que soit $x \in G$, on a

$$\left| \int \psi_n(xy) f(y^{-1}) \, d\mu(y) - m^{-1} \sum_{i=1}^{m} \psi_n(xy_i) f(y_i^{-1}) \right| < \varepsilon,$$

d'où le lemme.

Lemme 2. — *Quel que soit* $f \in C(G)$, *on a* $\lim f_n = f$, *uniformément dans* G.

Démonstration. — Nous prouvons d'abord que, pour tout voisinage U de l'identité $e \in G$, tellement petit qu'on a $U = \{x : |\varphi(x)| > 1 - \varepsilon\}$, où $0 < \varepsilon < 1$,

$$(2) \qquad \lim \frac{\int_{G \setminus U} |\varphi|^n}{\left| \int_G \varphi^n \right|} = 0.$$

La démonstration qui va suivre est due à M. W. Wils. A l'aide du voisinage $V = \{x : |\varphi(x)| > 1 - (1/2)\varepsilon\}$ et en vertu de (ii), on arrivera à

$$\frac{\int_{G\setminus U}|\varphi|^n}{\left|\int_G \varphi^n\right|} = \frac{\int_{G\setminus U}|\varphi|^n}{\int_V |\varphi|^n}\,\frac{\int_V |\varphi|^n}{\left|\int_G \varphi^n\right|} \leq M\,\frac{\int_{G\setminus U}|\varphi|^n}{\int_V |\varphi|^n} \leq \left(\frac{1-\varepsilon}{1-\frac{1}{2}\varepsilon}\right)^n \frac{\mu(GU)}{\mu(V)}.$$

Cela étant, on a, grâce à l'égalité $\int_G \psi_n = 1$,

$$f(x) - f_n(x) = \left[\int_U + \int_{G\setminus U}\right] \psi_n(y)\,[f(x) - f(y^{-1}x)]\,d\mu(y), \tag{3}$$

pour tout voisinage U de e.

La première intégrale satisfait à

$$\left|\int_U \cdots\right| \leq M \max_{y\in U} |f(x) - f(y^{-1}x)|,$$

et, pour chaque $\varepsilon > 0$, on peut choisir le voisinage U tellement petit que le dernier membre est $< (1/2)\varepsilon$, quel que soit $x \in G$. Pour la seconde intégrale dans (3) on aura, uniformément en x,

$$\left|\int_{G\setminus U} \cdots\right| \leq 2 \max_{x\in G} |f(x)| \int_{G\setminus U} |\psi_n| < \frac{1}{2}\varepsilon$$

pour n assez large, en vertu de (3).

Enfin, on obtient le théorème par conjugaison des deux lemmes.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) J. Wermer, *Banach algebras and analytic functions* (*Advances in Mathematics*, 1, New York, 1961).

(2) K. Weierstrass, *Ueber die analytische Darstellbarkeit sogenannter willkürlicher Funktionen reeller Argumente*, Math. Werke, III, 1.

(3) A. Weil, *L'intégration dans les groupes topologiques et ses applications*, 2e édition, Paris, 1953.

(4) W. Maak, *Fastperiodische Funktionen*, Berlin, 1950.

(*Mathematisch Instituut, Katholike Universiteit, Nijmegen, Hollande.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur le groupe fondamental de certaines variétés riemanniennes compactes.* Note (*) de M. **Thierry Aubin**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Une variété riemannienne V_{2n} compacte orientable de dimension paire qui satisfait à l'hypothèse (H_n) [1] est simplement connexe.

1. Soit V_{2n} une variété riemannienne compacte orientable de dimension $2n$; S_{ijkl} le tenseur de courbure conforme :

$$S_{ijkl} = R_{ijkl} - \frac{1}{2(n-1)}[R_{ik}g_{jl} - R_{il}g_{jk} + R_{jl}g_{ik} - R_{jk}g_{il}] + \frac{R}{2(n-1)(2n-1)}[g_{jl}g_{ik} - g_{jk}g_{il}],$$

t^{ij} désignant un tenseur antisymétrique d'ordre 2, soit la forme quadratique

$$Q_n(t) = (n-1)\left[S_{ijkl} - \frac{R}{2(n-1)(2n-1)}(g_{jl}g_{ik} - g_{jk}g_{il})\right] t^{ij}t^{kl},$$

où (ij) et (kl) jouent le rôle d'indices composés.

Nous dirons que V_{2n} satisfait à l'hypothèse (H_n) si :

a. La courbure de Ricci de V_{2n} est partout strictement positive.

b. $Q_n(t)$ est partout définie négative.

La courbure de Ricci étant partout strictement positive, la courbure scalaire R est partout strictement positive. Pour que la forme $Q_n(t)$ soit partout définie négative, il faut et il suffit, qu'en chaque point $x \in V_{2n}$, la courbure conforme maximale soit inférieure strictement à $[R/2(n-1)(2n-1)]$.

ξ et η deux vecteurs indépendants, on doit avoir en tout point $x \in V_{2n}$

$$\max_{(\xi,\eta)} \frac{S_{ijkl}(x)\xi^i\xi^k\eta^j\eta^l}{\xi_\alpha\xi^\alpha\eta_\beta\eta^\beta - (\xi^\alpha\eta_\alpha)^2} < \frac{R(x)}{2(n-1)(2n-1)}.$$

D'après un théorème de Lichnerowicz [1], une variété riemannienne compacte orientable V_{2n} satisfaisant à l'hypothèse (H_n), a ses nombres de Betti $b_q(V_{2n})$ nuls pour $q = 1, 2, \ldots, n$.

La caractéristique d'Euler-Poincaré d'une telle variété est égale à 2.

$$\chi(V_{2n}) = \sum_{j=0}^{2n} (-1)^j b_j = 2.$$

2. D'après un théorème de Myers [2], une variété compacte à courbure de Ricci partout strictement positive a son groupe de Poincaré fini.

Le revêtement universel V^*_{2n} de V_{2n} est un revêtement d'ordre k, par suite V^*_{2n} est compacte.

Nous prenons sur V_{2n}^* la métrique et la connexion induites par celles de V_{2n}. V_{2n}^* satisfait à l'hypothèse (H_n) donc :

$$\chi(V_{2n}^*) = 2.$$

3. D'après la formule de Gauss-Bonnet ([3]), la caractéristique d'Euler-Poincaré d'une variété compacte orientable de dimension paire s'exprime au moyen d'une intégrale étendue à toute la variété : $\chi = \int_V \Omega$, où

$$\Omega = (-1)^{n-1} \frac{1}{2^{2n}\pi^n n!} \varepsilon^{i_1 \dots i_{2n}} \Omega_{i_1 i_2} \wedge \Omega_{i_3 i_4} \wedge \dots \wedge \Omega_{i_{2n-1} i_{2n}}$$

$\varepsilon^{i_1 \dots i_{2n}} = 1$ ou -1 suivant que la permutation des indices est paire ou impaire. $\varepsilon^{i_1 \dots i_{2n}} = 0$ dans les autres cas. V_{2n}^* étant un revêtement d'ordre k de V_{2n} :

$$\chi(V_{2n}^*) = k\,\chi(V_{2n}).$$

Mais nous avons aussi démontré que $\chi(V_{2n}^*) = \chi(V_{2n}) = 2$. La variété V_{2n} qui n'admet pas de vrai revêtement d'ordre fini et qui a son groupe de Poincaré fini, est *simplement connexe*.

4. *Application.* — Une variété V_{2n} compacte orientable de dimension paire à courbure de Ricci partout strictement positive et à courbure conforme nulle est simplement connexe. Une telle variété est globalement conforme à la sphère ([4])

5. Si la variété V_{2n} compacte et orientable a sa courbure de Ricci presque partout strictement positive et sa courbure conforme presque partout strictement inférieure à $[R/2(n-1)(2n-1)]$, sa caractéristique d'Euler-Poincaré sera égale à 2 comme précédemment.

Courbure de Ricci presque partout strictement positive signifiant qu'il n'existe pas d'ouvert sur lequel la courbure de Ricci serait partout non strictement positive.

Montrons que $b_1(V_{2n}) = 0$. Soit α une 1-forme harmonique, η désignant l'élément de volume de V_{2n} :

$$\int_V R_{ij}\alpha^i\alpha^j\eta = -\int_V \nabla^i\alpha^j \nabla_i\alpha_j\eta \leq 0.$$

S'il existait une 1-forme harmonique α, dans un ouvert U, α ne serait pas nul. En un point $M \in U$ la courbure de Ricci est strictement positive. Ainsi dans un voisinage de M, la courbure de Ricci est strictement positive et α ne serait pas nul. D'où l'intégrale $\int_V R_{ij}\alpha^i\alpha^j\eta$ serait strictement positive.

Par une démonstration analogue en utilisant la formule (3.4) de ([1]) on montre que $b_2(V_{2n}) = \dots = b_n(V_{2n}) = 0$.

Mais pour appliquer le théorème de Myers il faut que la courbure de Ricci soit partout strictement positive. On peut donc seulement énoncer

le théorème : *Une variété riemannienne* V_{2n} *compacte, orientable, à courbure de Ricci partout strictement positive et à courbure conforme presque partout strictement inférieure à* $[R/2(n-1)(2n-1)]$ *est simplement connexe.*

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, p. 6.

(2) S. MYERS, *Duke Math. J.*, 8, 1941, p. 401-404.

(3) S. S. CHERN, *Ann. Math.*, 45, 1944, p. 747.

(4) N. H. KUIPER, *Ann. Math.*, 50, 1949, p. 916.

(*Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.)

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Vibrations transversales d'une tige visco-élastique articulée à ses extrémités et excitée sinusoïdalement par inertie.* Note (*) de M. **Alexis Lagarde**, présentée par M. Henri Villat.

Dans le cadre de la théorie des milieux curvilignes, en utilisant le modèle de Kelvin-Voigt, on détermine les vibrations d'une tige, initialement au repos. Cette tige est articulée à ses deux extrémités, les axes d'articulations étant animés d'un même mouvement sinusoïdal.

Le repère, supposé galiléen, est rapporté au trièdre trirectangle $O_1 x_1 y_1 z_1$.

On considère une tige ayant la forme d'un prisme droit, d'axe géométrique longitudinal OA, de section rectangulaire. Les extrémités de la tige sont articulées sans frottement autour de deux axes perpendiculaires à OA et situés dans un même plan principal d'inertie du prisme. Ces deux axes restent constamment parallèles; leur distance, invariable, est égale à la longueur l de la tige au repos. Le plan des axes reste parallèle au plan $x_1 O_1 z_1$ et est animé d'un mouvement de translation défini par $y_0 \cos \Omega t \, \vec{y}_1$, y_0 est une constante, $\vec{y}_1$ est le vecteur unitaire de $\overrightarrow{O_1 y_1}$.

On étudie les vibrations dans *un repère* trirectangle $Oxyz$ *lié aux axes des articulations*, Oz est parallèle à ces axes, Ox est dirigé suivant OA. On utilise les notations usuelles : $y(x, t)$, déplacement du point de la ligne neutre d'abscisse x au repos; I, moment quadratique; ρ, masse volumique; S, aire de la section droite.

La théorie classique des milieux curvilignes conduit, à partir du modèle de Kelvin-Voigt, à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$(1) \qquad \mathrm{EI}\frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \mu \mathrm{I}\frac{\partial^5 y}{\partial x^4 \partial t} + \rho \mathrm{S}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = y_0 \rho \mathrm{S} \Omega^2 \cos \Omega t,$$

E et μ étant respectivement les coefficients d'élasticité et de viscosité du matériau.

On détermine les formes propres de vibrations en cherchant les solutions de (1) de la forme $X(x)\,q(t)$, en l'absence d'excitation ($\Omega = 0$), satisfaisant aux conditions aux limites. On obtient $X_n = \sin k_n x$ avec $k_n = n\pi/2$, $n = 1, 2, \ldots$.

Le problème étudié correspond aux conditions initiales suivantes : à $t = 0$, la tige est au repos $y(x, 0) = 0$ et $(\partial y/\partial t)(x, 0) = 0$.

On cherche une solution de la forme $y = \sum_{n=1}^{\infty} \sin k_n x \, Q_n(t)$. Compte tenu du fait que la série, de terme général $[(1 - (-1)^n]. (1/k_n) \sin k_n x$, a pour somme $l/2$ pour $0 < x < l$, l'équation (1) est vérifiée si

$$(2) \qquad \ddot{Q}_n + 2 a_n \dot{Q}_n + \alpha_n^2 Q_n = 2[1 - (-1)^n] \frac{y_0 \Omega^2}{k_n l} \cos \Omega t \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$

avec

$$a_n = \frac{\mu I k_n^4}{2\rho S}, \qquad \alpha_n^2 = \frac{EI k_n^4}{\rho S}.$$

La solution de l'équation (2) dépend de deux constantes arbitraires A_n et B_n. Pour que la solution $\sum_{n=1}^{\infty} \sin k_n x Q_n(t)$ vérifie les conditions initiales, il suffit alors d'annuler terme à terme les séries représentant $y(x, 0)$ et $(\partial y/\partial t)(x, 0)$, ce qui détermine A_n et B_n (ces constantes sont nulles pour n pair).

Il en résulte l'expression suivante de la solution $y = \sum_{n=1}^{\infty} y_n$ où $n = 2p + 1$, $p = 1, 2, \ldots$, avec

$$y_n = \sin k_n x \left[e^{-a_n t} (A_n e^{-b_n t} + B_n e^{b_n t}) + R_n \cos(\Omega t - \varphi_n) \right],$$

$$R_n = \frac{4 y_0 \Omega^2}{k_n l} \left[(\Omega^2 - \alpha_n^2)^2 + 4 a_n^2 \Omega^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \qquad b_n^2 = a_n^2 - \alpha_n^2,$$

$$\operatorname{tg} \varphi_n = \frac{2 a_n \Omega}{\alpha_n^2 - \Omega^2}.$$

Existence et unicité de la solution. — On montre facilement que les séries représentant $\partial y/\partial t$, $\partial^2 y/\partial x^2$, $\partial^3 y/\partial x^2 \partial t$ peuvent être obtenues par dérivation terme à terme de $\sum y_n$ pour $0 \leqq x \leqq l$ et $t \geqq 0$. Il s'ensuit que les conditions aux limites et les conditions initiales sont bien satisfaites.

Pour achever d'établir l'existence de la solution, on montre alors que les séries représentant $\partial^4 y/\partial x^4$, $\partial^5 y/\partial x^4 \partial t$, $\partial^2 y/\partial t^2$ peuvent être obtenues par dérivation terme à terme de $\sum \partial y_n/\partial x$, $\sum \partial^2 y_n/\partial x \partial t$, $\sum \partial y_n/\partial t$ pour $0 < x < l$ et $t \geqq 0$.

L'unicité de la solution se démontre de manière classique en utilisant le théorème de l'énergie.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(*Laboratoire de Mécanique, Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Microviscosimètre pour la mesure du coefficient de viscosité des liquides en couches de très faible épaisseur.* Note (*) de M. **André Marcelin**, présentée par M. Francis Perrin.

Description de cet appareil. Application à l'étude des variations du coefficient de viscosité en fonction de l'épaisseur d'une couche d'huile minérale dont le coefficient de viscosité, mesuré par les méthodes habituelles, est égal à 60 cP à la température de 24°C. Il est constaté que ce coefficient s'élève jusqu'à 135 cP pour une épaisseur de 125 μ soit un peu plus de deux fois sa valeur normale, et, partant de cette valeur maximale, tombe progressivement jusqu'à 15 cP, soit le quart de sa valeur normale, pour une épaisseur de 2 μ.

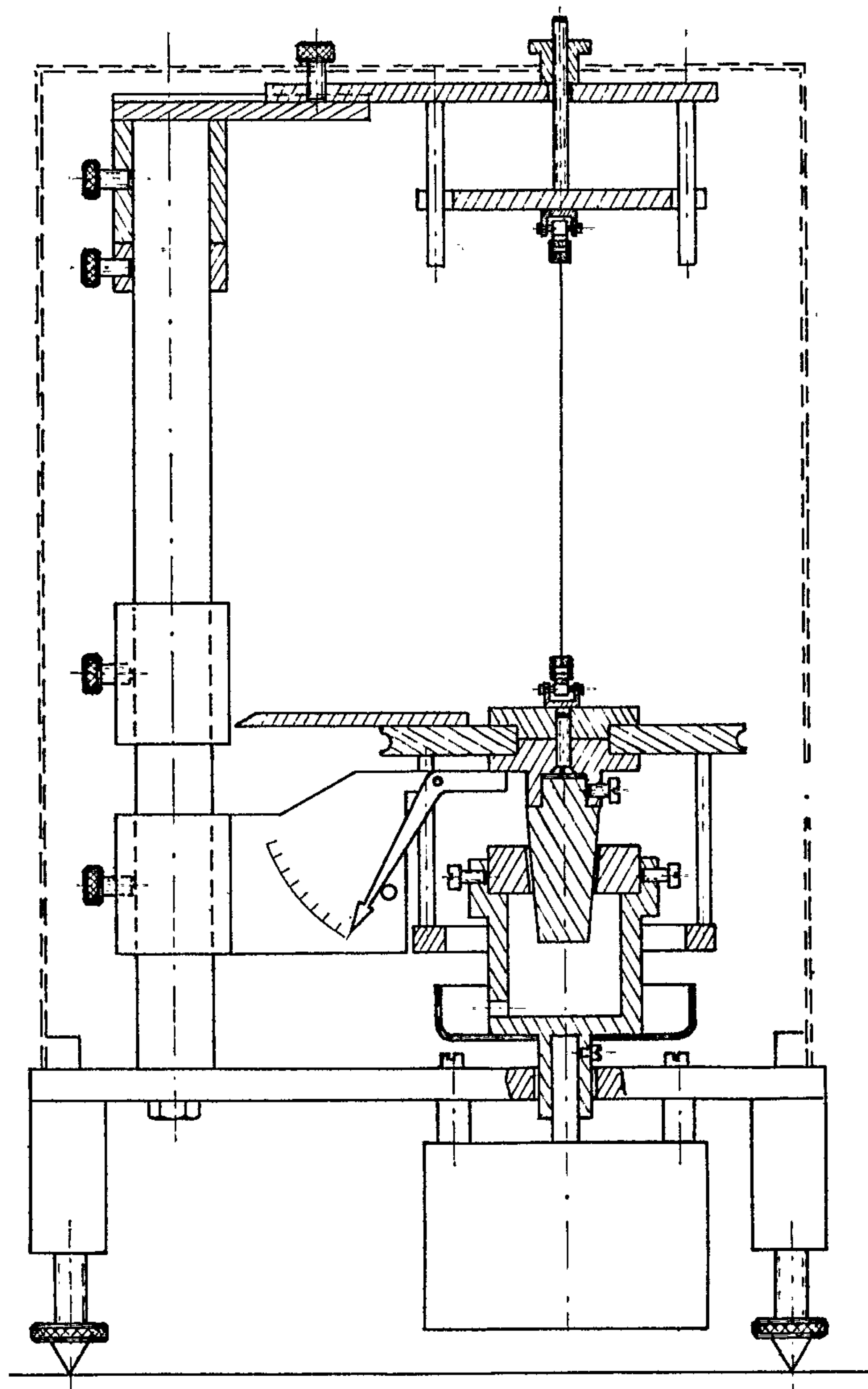
Au moyen d'un calibre conique d'angle très faible, incorporé dans un montage approprié [1] j'avais constaté, en faisant pénétrer le cone plus ou moins profondément dans la bague, de manière à faire varier l'épaisseur *e* de l'espace intercalaire, que les liquides visqueux tels que les huiles minérales, végétales, l'acide oléique, la glycérine, se comportent dans le calibre, en dessous d'une épaisseur de 1 à 3 μ comme des cales transversalement élastiques qu'il est impossible d'écraser en s'efforçant d'enfoncer le cone plus profondément, mais extrêmement fluides cependant, en ce sens qu'elles favorisent le glissement relatif des pièces mâle et femelle, le coefficient de viscosité, dans ces conditions, étant très inférieur à sa valeur normale, d'après les mesures de Le Goffe [2]. J'avais donné au film intercalaire ainsi caractérisé le nom (d'ailleurs impropre) de « film liquide minimal ».

Je me suis proposé de préciser ces observations et d'étudier la transition entre la viscosité dite normale, qui concerne des couches liquides dont l'épaisseur se mesure en dixièmes de millimètre et la viscosité des liquides en couches minces dont l'épaisseur est évaluée en microns.

Le microviscosimètre que j'ai dessiné à cette fin comporte un tronc de cone en acier de 50 mm de longueur, 20 mm de diamètre à la base supérieure et 19,25 mm à la base inférieure. L'épaisseur de l'espace intercalaire en fonction du niveau d'enfoncement du cone dans la bague varie de 0 à 150 μ. La bague, montée sur l'axe vertical d'un moteur à trois vitesses, tourne à raison de 80, 49 ou 36 t/mn. Le cone est suspendu par un fil de torsion, comme le cylindre intérieur d'un viscosimètre de Couette; ce fil est en acier et mesure 180 mm de longueur et 0,6 à 1 mm de diamètre. Une molette à filetage intérieur agissant sur une vis de rappel permet de régler le niveau du cone dans le calibre; ce niveau est lu au moyen d'une graduation et d'un petit amplificateur mécanique qui entre en action lorsque le cone n'émerge plus que de 3 mm au-dessus du niveau correspondant au contact des surfaces, à sec.

Le centrage relatif des deux pièces du calibre se réalise automatiquement, c'est là une des caractéristiques essentielles de l'appareil, sous l'action

d'une surcharge annulaire qui abaisse le centre de gravité de l'organe suspendu, et de deux petits cardans montés avec des pivots à billes, intercalés respectivement entre l'extrémité supérieure du fil de torsion et son point de suspension, et entre son extrémité inférieure et le cone lequel, ainsi suspendu, échappe à toute contrainte qui tendrait à le décentrer.



Il convient de faire en sorte que le cone émerge toujours de la bague, par en dessus et par en dessous, afin que la surface S du film intercalaire soit toujours égale à la surface intérieure de la bague. L'huile tient d'elle-même dans l'espace intercalaire, et il suffit d'un apport de quelques gouttes de temps à autre pour compenser les fuites. Une mesure effectuée lorsque le cone, complètement remonté, est sur le point d'émerger, donne la correc-

tion qu'il faudrait appliquer pour tenir compte des actions capillaires qui s'exercent entre le cone et la bague; cette correction est pratiquement négligeable.

Il est important de s'assurer de l'efficacité du dispositif d'autocentrage et d'en connaître les limites; on procède à cette fin de la façon suivante : le point de suspension du fil de torsion est déterminé, en coordonnées polaires, au moyen d'une coulisse pivotant autour de la colonne verticale de l'appareil; on règle de telle manière que le centrage se trouve réalisé avec une précision de l'ordre de 0,1 mm. L'épaisseur de l'intercalaire étant par exemple de 70 μ, la bague tournant à raison de 36 t/mn, la torsion se trouve être égale à 30° d'angle. On déplace alors le point de suspension, en agissant sur la coulisse, de 2 mm de part et d'autre de sa position initiale; on constate que la torsion reste inchangée. L'autocentrage est donc parfaitement réalisé, alors que le centrage mécanique initial n'était qu'approximatif; le calibre conique autocentré d'axe vertical fonctionne, en quelque sorte, comme un palier horizontal de Reynolds dont l'arbre ne serait pas chargé et qui, par lui-même, ne pèserait rien.

L'épaisseur de l'intercalaire étant réduite à quelques microns, on peut se demander si les irrégularités que peuvent présenter les surfaces, quelque soin qu'on ait apporté à leur usinage, ne seraient pas de nature à perturber les expériences. Rien de tel n'a été observé; cela tient à ce qu'à l'échelle du micron, la surface de l'acier est élastiquement aussi souple que la surface libre d'un liquide, de sorte que les surfaces qui se font vis-à-vis, entre lesquelles s'insère le film liquide, s'adaptent à chaque instant l'une à l'autre.

A titre d'exemple, le tableau ci-dessous donne, en fonction de l'épaisseur du film, les valeurs du coefficient de viscosité η pour une huile minérale dont le coefficient de viscosité était égal à 60 cP à la température de 24°.

Épaisseur e (μ)	150	125	90	30	10	5	2
Coefficient η (cP)	120	135	115	70	50	20	15

Nous avons dès maintenant constaté que d'autres liquides organiques tels que les huiles minérales, végétales, l'acide oléique et la glycérine se comportent de la même manière que l'huile que nous avons choisie à titre d'exemple.

Il convient de remarquer :

1° Qu'il n'est plus possible, ainsi qu'on l'a fait jusqu'à ce jour, de faire intervenir le coefficient de viscosité dans la théorie hydrodynamique du frottement lubrifié en lui attribuant une valeur constante, alors que ce coefficient varie dans des proportions considérables entre des limites d'épaisseur qui précisément coïncident avec celles des jeux en mécanique

2° Que les variations du coefficient de viscosité dans des couches liquides de faible épaisseur concernent la circulation de tous liquides ou suspensions dans les organismes vivants.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) A. Marcelin, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 225; 226, 1948, p. 1584 et 1978; 228, 1949, p. 650; *J. Chim. Phys.*, 40, 1943, p. 29.

(2) Le Goffe, *Diplôme d'Études supérieures*, non publié, Faculté des Sciences de Paris, 1950.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Équations vérifiées par le tourbillon et par la pression pour une classe particulière de fluides non newtoniens.* Note (*) de MM. **Prabhu L. Bhatnagar** et **Rakesh K. Bhatnagar**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous nous proposons d'obtenir les équations vérifiées par le tourbillon et par la pression pour une classe de fluides non newtoniens caractérisée par l'équation constitutive de Rivlin-Ericksen, le mouvement du fluide étant supposé plan ou de révolution. Divers résultats sont établis dont le suivant : dans le cas du mouvement plan, le champ des vitesses ne dépend pas de la viscosité transversale.

1. Nous considérons les fluides non newtoniens caractérisés par l'équation constitutive de Rivlin-Ericksen [1] :

$$T_{ij} = -pI + \Phi_1 E_{ij} + \Phi_2 D_{ij} + \Phi_3 E_{im} E_{mj}, \tag{1.1}$$

dans laquelle E_{ij} désigne les composantes du tenseur des vitesses de déformation, D_{ij} celles du tenseur gradient de l'accélération, et où Φ_1, Φ_2 et Φ_3 sont respectivement les coefficients de viscosité, de viscoélasticité et de viscosité transversale. Dans la présente Note nous nous proposons d'obtenir, dans le cas où le mouvement est plan et dans celui où il est de révolution, les équations vérifiées par le tourbillon et par la pression pour les fluides dont l'équation constitutive est de la forme (1.1). Dans le cas du mouvement plan l'équation vérifiée par le tourbillon ne contient pas le coefficient de viscosité transversale, de sorte que dans ce cas le champ des vitesses ne dépend pas de la viscosité transversale. Pour obtenir la pression p il faut intégrer la différentielle totale dp exprimée à l'aide des équations du mouvement. Une partie de l'expression de dp s'intègre sous forme finie, la partie restante apparaît sous la forme d'intégrales curvilignes.

2. *Mouvement plan.* — Considérons un mouvement plan, parallèle au plan Oxy, et soit $\psi(x, y, t)$ la fonction de courant qui donne les composantes de la vitesse à l'aide des relations

$$u = \psi_y, \qquad v = -\psi_x. \tag{2.1}$$

Désignons par X et Y les composantes de la force extérieure qui est supposée dériver d'un potentiel Ω, tel qu'on ait $X = -\Omega_x$, $Y = -\Omega_y$. Soient A et B les composantes de l'accélération. Enfin posons

$$\alpha = \frac{1}{\rho}\Phi_1, \qquad \beta = \frac{1}{\rho}\Phi_2, \qquad \gamma = \frac{1}{\rho}\Phi_3.$$

Les équations du mouvement s'écrivent

$$A = X - \frac{1}{\rho}p_x + \alpha\,\Delta\psi_y + \beta K_1 + \gamma S_1, \tag{2.2}$$

$$B = Y - \frac{1}{\rho}p_y - \alpha\,\Delta\psi_x + \beta K_2 + \gamma S_2; \tag{2.3}$$

dans ces équations l'opérateur Δ est le Laplacien défini par la relation

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2},$$

et K_1, K_2, S_1, S_2 désignent certaines expressions dépendant de la fonction de courant ψ.

Éliminons la pression p entre les équations (2.2) et (2.3), nous obtenons l'équation suivante :

$$(2.4) \qquad \frac{D(\psi, \Delta\psi)}{D(x, y)} - \Delta\psi_t + \alpha\,\Delta^2\psi - \beta\frac{D(\psi, \Delta^2\psi)}{D(x, y)} + \beta\,\Delta^2\psi_t = 0.$$

Soit ω le tourbillon défini par la relation

$$\omega = -\Delta\psi;$$

désignons par D/Dt l'opérateur qui fournit la dérivée prise en suivant le mouvement et qui est défini par la relation

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}.$$

L'équation (2.4) s'écrit

$$(2.5) \qquad \frac{D}{Dt}(\omega - \beta\,\Delta\omega) = \alpha\,\Delta\omega.$$

L'équation (2.5) est l'équation vérifiée par le tourbillon dans le cas du mouvement plan pour un fluide dont l'équation constitutive est de la forme (1.1).

De l'équation (2.4) on déduit les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Dans le mouvement plan d'un fluide de Rivlin-Ericksen le champ des vitesses ne dépend pas de la viscosité transversale.*

Ce résultat avait été établi antérieurement [2] par P.L. Bhatnagar pour les équations de la couche limite.

Théorème 2. — *Dans le mouvement plan d'un fluide de Rivlin-Ericksen le champ des vitesses ne dépend pas de la viscoélasticité pourvu que le Laplacien du tourbillon reste constant le long des trajectoires.*

On peut obtenir une classe de mouvements satisfaisant au théorème précédent en supposant que le mouvement est permanent et que la fonction de courant ψ satisfait à l'équation

$$\Delta^2\psi = F(\psi),$$

où $F(\psi)$ est une fonction quelconque de ψ. En particulier si l'on prend $F(\psi) = m^4\psi$, où m désigne une constante, on obtient la classe suivante de mouvements qui ne dépend pas de la viscoélasticité :

$$(2.6) \qquad \psi = \int c(\xi)\, e^{a(\xi)x + b(\xi)y}\, d\xi + \int h(\xi) \cos[f(\xi)\,x + g(\xi)\,y + j(\xi)]\, d\xi,$$

où $a(\xi)$, $b(\xi)$, $c(\xi)$, $f(\xi)$, $g(\xi)$, $h(\xi)$ et $j(\xi)$ désignent des fonctions arbitraires de ξ, assujetties seulement à satisfaire aux relations

$$a^2(\xi)+b^2(\xi)=m^2, \qquad f^2(\xi)+g^2(\xi)=m^2. \tag{2.7}$$

THÉORÈME 3. — *Le mouvement plan irrotationnel d'un fluide de Rivlin-Ericksen est indépendant des coefficients de viscosité.*

Expression de la pression. — Des équations (2.2) et (2.3) on déduit pour la pression p l'expression suivante où p_0 désigne une pression constante et où l'on a posé $q=\psi_x^2+\psi_y^2$:

$$\begin{aligned}\frac{p-p_0}{\rho}+\Omega+\frac{1}{2}q^2= & -\int \psi_{yt}\,dx-\psi_{xt}\,dy+\int \Delta\psi\,d\psi-\alpha\int \omega_y\,dx-\omega_x\,dy \\ & +\beta\Big[6\psi_{xy}^2+2(\psi_{xx}^2+\psi_{yy}^2-\psi_{xx}\psi_{yy})+\psi_x\Delta\psi_x+\psi_y\Delta\psi_y \\ & -\frac{1}{2}(\Delta\psi)^2+\int \Delta\psi_{yt}\,dx-\Delta\psi_{xt}\,dy-\int \Delta^2\psi\,d\psi\Big] \\ & +\gamma[4\psi_{xy}^2+(\psi_{yy}-\psi_{xx})^2].\end{aligned} \tag{2.8}$$

Supposons que le mouvement soit permanent et considérons le système de coordonnées curvilignes orthogonal constitué par les lignes de courant et leurs trajectoires orthogonales. Soient ds et dn respectivement les éléments d'arc d'une ligne de courant et d'une trajectoire orthogonale. Prenons les intégrales curvilignes qui figurent dans l'équation (2.8) le long d'une ligne de courant, nous obtenons l'équation suivante :

$$\begin{aligned}\frac{p-p_0}{\rho}+\Omega+\frac{1}{2}q^2= & -\alpha\int\frac{\partial\omega}{\partial n}\,ds+\beta\Big[6\psi_{xy}^2+2(\psi_{xx}^2+\psi_{yy}^2-\psi_{xx}\psi_{yy}) \\ & +\psi_x\Delta\psi_x+\psi_y\Delta\psi_y-\frac{1}{2}(\Delta\psi)^2\Big] \\ & +\gamma[4\psi_{xy}^2+(\psi_{yy}-\psi_{xx})^2].\end{aligned} \tag{2.9}$$

Si les trois coefficients de viscosité sont nuls, cette équation se réduit au théorème de Bernoulli. L'équation (2.9) représente donc la généralisation du théorème de Bernoulli pour un fluide de Rivlin-Ericksen.

De l'équation (2.9) on déduit le théorème suivant.

THÉORÈME 4. — *Si l'on néglige la viscoélasticité, la pression dans le mouvement plan s'obtient en ajoutant à la pression du fluide newtonien la quantité*

$$\gamma\rho[4u_x^2+(u_y+v_x)^2].$$

Comme cas particulier de ce théorème on retrouve le résultat suivant obtenu [2] par P. L. Bhatnagar pour la couche limite plane et permanente le long d'une plaque plane semi-infinie : le profil des vitesses n'est pas affecté par le coefficient de viscosité transversale supposé constant, et la pression effective P donnée par la relation

$$P=p+\frac{1}{4}\mu_c\rho u_y^2$$

est constante le long de la couche limite.

3. *Mouvement de révolution.* — Dans le cas du mouvement de révolution nous avons obtenu l'équation suivante analogue à (2.4) satisfaite par la fonction de courant $\psi(r, z, t)$:

$$\frac{D\left(\psi, \frac{1}{r^2} E\psi\right)}{D(r, z)} + \frac{1}{r} E\psi_t - \frac{\alpha}{r} E^2\psi - \beta \frac{D\left(\psi, \frac{1}{r^2} E^2\psi\right)}{D(r, z)} - \beta \frac{1}{r} E^2\psi_t - (\beta + \gamma) \left\{ \frac{2}{r^3}[\psi_z E^2\psi + 2\psi_{zz}(E\psi)_z] + 4r\left(\frac{1}{r^2}\psi z\right)_r \left(\frac{1}{r^2} E\psi\right)_r \right\} = 0. \tag{3.1}$$

De cette équation où l'opérateur E est défini par la relation (3.2) on déduit les remarques suivantes :

1. Contrairement à ce qui se passe dans le cas du mouvement plan, dans le cas du mouvement de révolution le champ des vitesses dépend de la viscosité transversale.

2. Soit ω le tourbillon défini par la relation

$$\omega = \frac{1}{r} E\psi = \frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right). \tag{3.2}$$

Un mouvement où le tourbillon ω est proportionnel à r satisfait à l'équation (3.1).

3. Le champ des vitesses d'un mouvement dont la fonction de courant ψ satisfait à l'équation $E^2\psi = 0$ ne dépend pas de la viscosité ordinaire, par contre il dépend de la viscoélasticité et de la viscosité transversale.

Expression de la pression. — Des équations du mouvement on déduit pour a pression p une expression analogue à celle donnée par l'équation (2.8), mais plus compliquée; dans cette expression de p figurent d'une part des termes intégrés sous forme finie, et d'autre part six intégrales curvilignes.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) R. S. Rivlin et J. L. Ericksen, *J. Rational Mech. Anal.*, 4, 1955, p. 323.

(2) P. L. Bhatnagar, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 53, 1961, p. 95.

(*Indian Institute of Science, Bangalore 12, India.*)

RELATIVITÉ. — *Géométrie des hypersurfaces isotropes.* Note (*) de M. **Francis Cagnac**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Propriétés géométriques des hypersurfaces isotropes de l'espace de la Relativité générale. On utilise la méthode du repère mobile selon E. Cartan [1]. On étudie d'abord les propriétés géométriques d'une variété V^3 munie d'une pseudo-métrique qui se décompose en une somme de 2 carrés (« propriétés intrinsèques »), puis les propriétés géométriques d'une hypersurface isotrope (Σ) de V^4.

1. Géométrie d'une variété V^3 munie d'une pseudo-métrique qui se décompose en 2 carrés. — Les repères mobiles dont nous nous servons, $(\vec{\varepsilon}_i)_{i=1,2,3}$, sont de même sens et tels que

$$(1)\qquad \vec{\varepsilon}_1^{\,2} = \vec{\varepsilon}_1 . \vec{\varepsilon}_2 = \vec{\varepsilon}_1 . \vec{\varepsilon}_3 = \vec{\varepsilon}_2 . \vec{\varepsilon}_3 = 0, \qquad \vec{\varepsilon}_2^{\,2} = \vec{\varepsilon}_3^{\,2} = 1.$$

Parmi ces « repères du 1er ordre », nous allons montrer qu'on peut en déterminer qui jouissent de propriétés géométriques de plus en plus particulières. Et c'est la méthode que nous utiliserons dans toute cette Note.

Si en chaque point de V^3 on choisit un repère du 1er ordre, on détermine par dualité 3 formes différentielles, ω^i, sur V^3. Posons

$$(2)\qquad d\omega^i = p^i{}_{jk}\, \omega^j \wedge \omega^k.$$

Théorème I. — *En chaque point de* V^3, *parmi les repères du* 1er *ordre, il en existe en général* 4 *ensembles à* 2 *paramètres, appelés « repères du* 2e *ordre »; ceux-ci sont tels que, si l'on choisit un repère du* 2e *ordre en chaque point de* V^3, *les formes* ω^i *sont telles que*

$$(3)\qquad \left\{\begin{array}{l} d\omega^2 = \omega^1 \wedge \omega^2 + p^2{}_{13}\, \omega^1 \wedge \omega^3 + p^2{}_{23}\, \omega^2 \wedge \omega^3 \\ d\omega^3 = p^3{}_{12}\, \omega^1 \wedge \omega^2 + \omega^1 \wedge \omega^3 + p^3{}_{23}\, \omega^2 \wedge \omega^3 \end{array}\right\} \quad \text{ou} \quad p^2{}_{12} = p^3{}_{13} = 1.$$

Démonstration. — Cherchons ce que deviennent les $p^i{}_{jk}$ quand on passe d'un système de repères $(M, \vec{\varepsilon}_i)$, au système de repères $(M, \vec{\varepsilon}_{i'})$. Il vient successivement

$$(4)\qquad \left\{\begin{array}{ll} \vec{\varepsilon}_{1'} = \lambda \vec{\varepsilon}_1 & (\lambda \neq 0;\ \mu,\ \nu,\ \alpha \text{ quelconques}), \\ \vec{\varepsilon}_{2'} = \mu \vec{\varepsilon}_1 + \cos\alpha\, \vec{\varepsilon}_2 + \sin\alpha\, \vec{\varepsilon}_3, & \\ \vec{\varepsilon}_{3'} = \nu \vec{\varepsilon}_1 - \sin\alpha\, \vec{\varepsilon}_2 + \cos\alpha\, \vec{\varepsilon}_3, & \end{array}\right.$$

$$d\omega^{2'} = d\alpha \wedge \omega^{3'} + (\cos\alpha\, p^2{}_{jk} + \sin\alpha\, p^3{}_{jk})\, \omega^j \wedge \omega^k.$$

Le coefficient $p^{2'}{}_{1'2'}$ *de* $\omega^{1'} \wedge \omega^{2'}$ *est donc indépendant des différentielles de* λ, μ, ν, α. Par un choix convenable de ces paramètres, on pourra lui imposer une valeur simple. Il en va de même pour $p^{3'}{}_{1'3'}$. Il vient

$$(5)\qquad \left\{\begin{array}{l} p^{2'}{}_{1'2'} = \lambda[\cos^2\alpha\, p^2{}_{12} + \sin\alpha\cos\alpha\,(p^3{}_{12} + p^2{}_{13}) + \sin^2\alpha\, p^3{}_{13}], \\ p^{3'}{}_{1'3'} = \lambda[\sin^2\alpha\, p^2{}_{12} - \sin\alpha\cos\alpha\,(p^3{}_{12} + p^2{}_{13}) + \cos^2\alpha\, p^3{}_{13}]. \end{array}\right.$$

Si on impose $p^{2'}{}_{1'2'} = p^{3'}{}_{1'3'} = 1$, cela détermine, en général, α à $\pi/2$ près et λ de façon unique. D'où le théorème I.

Quand on passe d'un système de repères *du* 2e *ordre* $(\mathrm{M}, \vec{\varepsilon}_i)$, à un autre $(\mathrm{M}, \vec{\varepsilon}_{i'})$ correspondant à la même détermination de α [*cf.* formules (4) avec $\lambda = 1$ et $\alpha = 0$], (3) devient

$$d\omega^{2'} = \omega^{1'} \wedge \omega^{2'} + p^2{}_{13}\,\omega^{1'} \wedge \omega^3 + (-\nu + \mu\, p^2{}_{13} + p^2{}_{23})\,\omega^{2'} \wedge \omega^{3'},$$
$$d\omega^{3'} = p^3{}_{12}\,\omega^{1'} \wedge \omega^{2'} + \omega^{1'} \wedge \omega^{3'} + (-\nu\, p^3{}_{12} + \mu + p^3{}_{23})\,\omega^{2'} \wedge \omega_3{}'.$$

Théorème II. — *Les coefficients* $p^2{}_{13}$ et $p^3{}_{12}$ *sont indépendants des repères du* 2e *ordre choisis. Nous les appelons des « invariants différentiels du* 2e *ordre » de* V^3. *Ce sont des fonctions sur* V^3 *qui ne dépendent que de la pseudo-métrique de* V^3.

Si $p^2{}_{13}\, p^3{}_{12} \neq 1$, on peut choisir μ et ν de façon que $p^{2'}{}_{2'3'} = p^{3'}{}_{2'3'} = 0$.

Théorème III. — *En chaque point de* V^3, *parmi les repères du* 1er *ordre, il en existe en général* 4, *appelés « repères du* 3e *ordre »; pour chacun des* 4 *systèmes de repères du* 3e *ordre les formes duales* ω^i *sont telles que*

$$(6)\qquad \begin{cases} d\omega^1 = p^1{}_{12}\,\omega^1 \wedge \omega^2 + p^1{}_{13}\,\omega^1 \wedge \omega^3 + p^1{}_{23}\,\omega^2 \wedge \omega^3, \\ d\omega^2 = \omega^1 \wedge \omega^2 + p^2{}_{13}\,\omega^1 \wedge \omega^3, \\ d\omega^3 = p^3{}_{12}\,\omega^1 \wedge \omega^2 + \omega^1 \wedge \omega^3. \end{cases}$$

Les coefficients $p^2{}_{13}$, $p^3{}_{12}$, $p^1{}_{12}$, $p^1{}_{13}$, $p^1{}_{23}$, *sont des invariants différentiels de* V^3.

En chaque point, les 4 repères se déduisent les uns des autres par la rotation du couple $(\vec{\varepsilon}_2, \vec{\varepsilon}_3)$ de $k\,(\pi/2)$ dans son plan.

2. Géométrie des hypersurfaces isotropes de V^4. — Les repères mobiles $(\vec{e}_i)_{i=1,2,3,4}$ sont de même sens et tels que en chaque point de (Σ) :

$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$, dans l'hyperplan tangent, forment un repère du 1er ordre (§ 1) :

$$(7)\qquad \begin{cases} \vec{e}_1^{\,2} = \vec{e}_1 . \vec{e}_2 = \vec{e}_1 . \vec{e}_3 = \vec{e}_2 . \vec{e}_3 = 0, & \vec{e}_2^{\,2} = \vec{e}_3^{\,2} = -1, \\ \vec{e}_4^{\,2} = \vec{e}_4 . \vec{e}_2 = \vec{e}_4 . \vec{e}_3 = 0, & \vec{e}_4 . \vec{e}_1 = 1. \end{cases}$$

Ces « repères du 1er ordre » de (Σ) dépendent, en chaque point M, de 4 paramètres, dits : « secondaires », les points M de (Σ) dépendant en outre de 3 paramètres, dits : « principaux ».

Quand on passe d'un repère à un repère infiniment voisin :

$$(8)\qquad \nabla \vec{e}_i = \omega_i^j\, \vec{e}_j.$$

Les ω_i^j sont des formes différentielles dépendant des 7 paramètres principaux et secondaires et de leurs différentielles. [Compte tenu de (7), il n'y a que 6 formes ω_i^j indépendantes, car

$$(9)\qquad \omega_1^4 = \omega_4^1 = \omega_2^2 = \omega_3^3 = \omega_2^3 + \omega_3^2 = \omega_2^4 - \omega_1^2 = \omega_3^4 - \omega_1^3 = \omega_2^1 - \omega_4^2 = \omega_3^1 - \omega_4^3 = \omega_4^4 + \omega_1^1 = 0.]$$

Si l'on fixe les paramètres principaux, $\vec{e}_1$ garde une direction fixe; donc $\omega_1^2 = \omega_1^3 = 0$. ω_1^2 *et* ω_1^3 *ne dépendent donc que des différentielles des paramètres principaux.* Soit, si l'on pose $\overrightarrow{dM} = \omega^i \vec{e}_i$:

$$\omega_1^2 = k_1 \omega^1 + k_2 \omega^2 + k_3 \omega^3, \qquad \omega_1^3 = l_1 \omega^1 + l_2 \omega^2 + l_3 \omega^3.$$

Sur (Σ), $d\omega^4 = \omega^i \wedge \omega_i^4 = \omega^2 \wedge \omega_1^2 + \omega^3 \wedge \omega_1^3 = 0$. Ceci entraîne $k_1 = l_1 = 0$, $k_3 = l_2$.

Si l'on passe d'un repère du 1er ordre $(\vec{\varepsilon}_i, \omega^i)$, à un autre $(\vec{\eta}_i, \overline{\omega}^i)$ au même point, il vient

$$(10) \quad \begin{cases} \vec{\eta}_1 = \lambda \vec{e}_1, \qquad \vec{\eta}_4 = \dfrac{\mu^2 + \nu^2}{2\lambda} \vec{e}_1 + \dfrac{\mu \cos\alpha - \nu \sin\alpha}{\lambda} \vec{e}_2 + \dfrac{\mu \sin\alpha + \nu \cos\alpha}{\lambda} \vec{e}_3 + \dfrac{1}{\lambda} \vec{e}_4, \\ \vec{\eta}_2 = \mu \vec{e}_1 + \cos\alpha\, \vec{e}_2 + \sin\alpha\, \vec{e}_3, \qquad \vec{\eta}_3 = \nu \vec{e}_1 - \sin\alpha\, \vec{e}_2 + \cos\alpha\, \vec{e}_3. \end{cases}$$

Si $\nabla \vec{\eta}_i = \overline{\omega}_i^j \vec{\eta}_j$, il vient

$$\overline{\omega}_1^2 = \overline{\omega}^2 \lambda [k_2 \cos^2\alpha + 2 k_3 \sin\alpha \cos\alpha + l_3 \sin^2\alpha] + \overline{\omega}_3 \lambda [k_3 (\cos^2\alpha - \sin^2\alpha) + (l_3 - k_2) \sin\alpha \cos\alpha],$$
$$\overline{\omega}_1^3 = \overline{\omega}^2 \lambda [k_3 (\cos^2\alpha - \sin^2\alpha) + (l_3 - k_2) \sin\alpha \cos\alpha] + \overline{\omega}_3 \lambda [l_3 \cos^2\alpha - 2 k_3 \sin\alpha \cos\alpha + k_2 \sin^2\alpha].$$

Si l'on impose $\overline{k}_3 = 0$, et $\overline{k}_2 + \overline{l}_3 = 2$, cela détermine, en général, α à $\pi/2$ près et λ de façon unique. D'où :

THÉORÈME IV. — *Parmi les repères du 1er ordre, il en existe, en général, 4 ensembles à 2 paramètres, appelés « repères du 2e ordre », tels que* $\omega_1^2 = k\omega^2$, $\omega_1^3 = l\omega^3$, $k + l = 2$. *k et l sont des invariants différentiels du 2e ordre.*

Les formules de passage d'un repère du 2e ordre à un autre, au même point [formules (10) avec $\lambda = 1$, $\alpha = 0$] montrent que, si l'on fixe M, on a alors $\omega_1^1 = \omega_2^3 = 0$. Donc

$$(11) \qquad \omega_1^1 = a_1 \omega^1 + a_2 \omega^2 + a_3 \omega^3, \qquad \omega_2^3 = h_1 \omega^1 + h_2 \omega^2 + h_3 \omega^3.$$

Quand on passe d'un repère du 2e ordre $(\vec{e}_i, \omega^i)$, à un autre $(\vec{\eta}_i, \overline{\omega}^i)$, (11) devient

$$\overline{\omega}_1^1 = a_1 \overline{\omega}^1 + \overline{\omega}^2 [\mu (a_1 - k) + a_2] + \overline{\omega}^3 [\nu (a_1 - l) + a_3],$$
$$\overline{\omega}_2^3 = h_1 \overline{\omega}^1 + \overline{\omega}^2 [\mu h_1 - \nu k + h_2] + \overline{\omega}^3 [\nu h_1 + \mu l + h_3].$$

THÉORÈME V. — a_1 *et* h_1 *sont des invariants différentiels du 2e ordre.*

Il y a 2 manières de déterminer des repères du 3e ordre : en imposant $\overline{a}_2 = \overline{a}_3 = 0$, ou en imposant $\overline{h}_2 = \overline{h}_3 = 0$.

THÉORÈME VI. — *Parmi les repères du 1er ordre, il en existe en général 4, en chaque point de* (Σ), *appelés « repères du 3e ordre », qui sont tels que*

$$(12) \quad \begin{cases} \nabla \vec{e}_1 = (a_1 \omega^1 + a_2 \omega^2 + a_3 \omega^3) \vec{e}_1 + k \omega^2 \vec{e}_2 + l \omega^3 \vec{e}_3, \\ \nabla \vec{e}_2 = (b_1 \omega^1 + b_2 \omega^2 + b_3 \omega^3) \vec{e}_1 + h \omega^1 \vec{e}_3 + k \omega^2 \vec{e}_4, \\ \nabla \vec{e}_3 = (c_1 \omega_1 + c_2 \omega^2 + c_3 \omega^3) \vec{e}_1 - h \omega^1 \vec{e}_2 + l \omega_3 \vec{e}_4, \\ \nabla \vec{e}_4 = (b_1 \omega^1 + b_2 \omega^2 + b_3 \omega^3) \vec{e}_2 + (c_1 \omega^1 + c_2 \omega^2 + c_3 \omega^3) \vec{e}_3 - (a_1 \omega^1 + a_2 \omega^2 + a_3 \omega^3) \vec{e}_4, \end{cases}$$
$$k + l = 2.$$

Les a_i, b_i, c_i, h, k, l sont des invariants différentiels de (Σ).

Les 4 repères se déduisent l'un de l'autre par rotation de $k(\pi/2)$ du couple $(\vec{e}_2,\vec{e}_3)$. On a un théorème analogue avec l'autre manière de déterminer les repères du 3e ordre.

3. Propriétés géométriques intrinsèques de (Σ). — Pour les trouver, nous munissons (Σ) d'un système de repères du 3e ordre au sens du théorème VI; et par rapport à ces repères nous déterminons les repères du 2e et du 3e ordre au sens du paragraphe 1. On trouve :

Théorème VII. — *Les repères du* 2e *ordre de* (Σ) *ont un caractère intrinsèque, ainsi que les repères du* 3e *ordre définis par* (12). *Parmi les invariants différentiels de* (Σ), k, l *et* h *ont un caractère intrinsèque ainsi que les quantités* a_2-b_1, a_3-c_1, b_3-c_2.

En revanche, l'invariant différentiel du 2e ordre a_1 de (Σ) n'a pas un caractère intrinsèque. Il intervient dans la détermination des paramètres affines des géodésiques de longueur nulle de (Σ). Les repères du 3e ordre qu'on obtiendrait par l'annulation de a_2 et a_3 n'ont pas non plus un caractère intrinsèque; c'est pourquoi on a probablement intérêt, dans l'étude des hypersurfaces isotropes, à utiliser des repères tels que (12).

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) E. Cartan, *la méthode du repère mobile, la théorie des groupes continus et les espaces généralisés*. Paris, 1935.

(2, *rue du Lavoir, Chatenay-Malabry, Seine.*)

RELATIVITÉ. — *Thermohydrodynamique relativiste.*

Note (*) de M. **Pham Mau Quan**, transmise par M. André Lichnerowicz.

On considère un tenseur impulsion-énergie asymétrique qu'on symétrise par un tenseur conservatif. Les conditions de conservation fournissent les équations du mouvement, dont on étudie la structure et les variétés caractéristiques au moyen d'une analyse du problème de Cauchy. Enfin on propose des équations pour étudier l'évolution thermodynamique du fluide.

1. En relativité restreinte, l'étude des fluides fait intervenir souvent un tenseur impulsion-énergie *non symétrique* $T_{\alpha\beta}(T_{\alpha\beta} \neq T_{\beta\alpha})$ dont les conditions de conservation $\nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$ fournissent les équations du mouvement. On peut admettre en relativité générale les équations d'Einstein :

$$S_{\alpha\beta} = \chi(T_{\alpha\beta} + C_{\alpha\beta}), \tag{1.1}$$

où $C_{\alpha\beta}$ est un tenseur de symétrisation astreint à la condition $\nabla_\alpha C^{\alpha\beta} = 0$. Ainsi a opéré G. Pichon dans l'étude des fluides chargés avec inductions [1]. Un tel tenseur $C_{\alpha\beta}$ existe. En effet si l'on se donne sur une hypersurface initiale non exceptionnelle S des conditions de Cauchy compatibles $(g_{\alpha\beta}, \partial_\lambda g_{\alpha\beta}, T_{\alpha\beta}, C_{\alpha\beta})$ on peut déterminer les dérivées $\partial_\lambda C_{\alpha\beta}$ sur S par les équations $C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha} = T_{\beta\alpha} - T_{\alpha\beta}$, $\nabla_\alpha C^\alpha{}_\beta = 0$, $\nabla_\beta C_\alpha{}^\beta + \nabla_\beta T_\alpha{}^\beta = 0$, ce qui laisse subsister une marge à la limitation de $C_{\alpha\beta}$, du moins localement.

Nous prendrons comme tenseur impulsion-énergie d'un *fluide thermodynamique pur*

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta} - q_\alpha u_\beta, \tag{1.2}$$

où ρ est la densité propre de matière-énergie, p la pression scalaire, u_α le vecteur vitesse unitaire, $L_{\alpha\beta}$ le tenseur de viscosité et q_α le vecteur courant de chaleur. $L_{\alpha\beta}$ a été l'objet d'une étude de A. Lichnerowicz [2] et d'une autre de G. Pichon [1]. Le vecteur courant de chaleur q_α est défini comme dans un travail antérieur [3] par

$$q_\alpha = -\varkappa\, \partial_\rho \theta\, (g^\rho_\alpha - u^\rho u_\alpha), \tag{1.3}$$

θ désignant le champ scalaire de température et $\varkappa$ la conductivité thermique.

Les équations du mouvement sont fournies par les équations $\nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$, $u_\beta \nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$ déduites des conditions de conservation de $S_{\alpha\beta}$ tenant compte de l'hypothèse $\nabla_\alpha C^{\alpha\beta} = 0$, auxquelles on adjoindra l'équation de continuité de la chaleur [3] et l'équation d'état.

Pour un fluide parfait $L_{\alpha\beta} = 0$; on a

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} - q_\alpha u_\beta. \tag{1.4}$$

Les équations du mouvement s'écrivent

$$(1.5)\qquad \nabla_\alpha[(\rho+p)u^\alpha] - u^\alpha\partial_\alpha p - \nabla_\alpha q^\alpha = 0,$$

$$(1.6)\qquad [(\rho+p)u^\alpha - q^\alpha]\nabla_\alpha u^\beta - \partial_\alpha p(g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta) = 0,$$

$$(1.7)\qquad \nabla_\alpha q^\alpha = c\rho u^\alpha\partial_\alpha\theta - \frac{l}{\rho}u^\alpha\partial_\alpha\rho,$$

$$(1.8)\qquad \rho = \varphi(p, \theta).$$

(1.5) est l'équation de continuité de la matière et de l'énergie, (1.6) est le système différentiel aux lignes de courant, (1.7) l'équation de continuité de la chaleur et (1.8) l'équation d'état.

2. Le problème de Cauchy. — Le système différentiel des équations du mouvement est de type mixte (hyperbolique-parabolique).

Une étude locale peut être faite au moyen d'une analyse du problème de Cauchy. On se donne sur une hypersurface initiale S orientée dans le temps (i. e. à un instant donné) d'équation locale $x^0 = 0$ les valeurs des $g_{\alpha\beta}$, $\partial_0 g_{\alpha\beta}$, θ, $\partial_0\theta$, $C_{\alpha\beta}$ et l'on cherche à calculer les valeurs sur S de p, u^α, $\partial_{00}g_{\alpha\beta}$, $\partial_{00}\theta$, $\partial_0 p$, $\partial_0 u^\alpha$. Les équations d'Einstein (1.1) sont équivalentes à l'ensemble des deux systèmes

$$(2.1)\qquad S^0{}_\alpha = \varkappa[(\rho+p)u^0u_\alpha - pg^0{}_\alpha - q^0u_\alpha + C^0{}_\alpha],$$

$$(2.2)\qquad -\frac{1}{2}g^{00}\partial_{00}g_{ij} + F_{ij} = \varkappa[(\rho+p)u_iu_j - (\rho - 2p + C)g_{ij} - q_iu_j + C_{ij}],$$

où $C = g^{\alpha\beta}C_{\alpha\beta}$ et $S^0{}_\alpha$, F_{ij} ont des valeurs connues sur S. Les équations (2.1) jointes aux relations $g_{\alpha\beta}u^\alpha u^\beta = 1$, $\rho = \varphi(p, \theta)$ permettent de calculer p, u^α sur S. Les équations (2.2) déterminent alors $\partial_{00}g_{ij}$ si $g^{00} \neq 0$.

Les dérivées $\partial_0 p$, $\partial_0 u^\alpha$, $\partial_{00}\theta$ sont données par les conditions de conservation ou encore par les équations (1.5), (1.6), (1.7) qui s'en découlent. Le calcul montre que $\partial_0 p$, $\partial_0 u^0$, $\partial_0 q^0$ sont donnés par le système linéaire

$$(2.3\,a)\qquad \varphi'_p u^0\partial_0 p + (\rho+p)\partial_0 u^0 - \partial_0 q^0 = H_1,$$

$$(2.3\,b)\qquad [(\rho+p)u^0 - q^0]\partial_0 u^0 - (g^{00} - u^0u^0)\partial_0 p = H_2,$$

$$(2.3\,c)\qquad \frac{l}{\rho}\varphi'_p u^0\partial_0 p + \partial_0 q^0 = H_3,$$

où H_1, H_2, H_3 sont connues sur S, si le déterminant H des coefficients n'est pas nul. Les $\partial_0 u^i$ sont alors donnés par les équations (1.6) où l'on fait $\beta = i$,

$$(2.4)\qquad [(\rho+p)u^0 - q^0]\partial_0 u^i = L,$$

L connue, si $(\rho+p)u^0 - q^0 \neq 0$. Connaissant $\partial_0 q^0$, on en tire $\partial_{00}\theta$ en remarquant que

$$(2.5)\qquad \partial_0 q^0 = -\varkappa(g^{00} - u^0u^0)\partial_{00}\theta + K,$$

où K est connue : $\partial_{00}\theta$ est donc déterminé si $g^{00} - u^0u^0 \neq 0$.

THÉORÈME. — *Si l'hypersurface* S *n'est pas exceptionnelle, i. e. si l'on n'a pas*

(2.6) $$g^{00}=0, \quad H=0, \quad (\rho+p)u^0-q^0=0, \quad g^{00}-u^0u^0=0,$$

les dérivées $\partial_{00}g_{ij}$, $\partial_0 p$, $\partial_0 u^\alpha$, $\partial_{00}\theta$ *sont bien déterminées et continues à la traversée de* S. *Ces mêmes conclusions s'étendent aux dérivées d'ordre supérieur. L'existence et l'unicité locale de la solution pour les équations du champ est assurée sous des hypothèses d'analyticité.*

Le théorème de Mme Y. Choquet-Bruhat avec des hypothèses de différentiabilité ne s'applique pas à cause du caractère parabolique de l'équation de conduction thermique $(g^{00}-u^0u^0=0)$.

Les *variétés caractéristiques* se composent des variétés S_E, S_{H_1}, S_{H_2}, S_C satisfaisant chacune à une équation aux dérivées partielles obtenue en rendant invariante l'une des conditions (2.6) soit

(S_E) $$g^{\alpha\beta}\partial_\alpha f\partial_\beta f=0,$$

(S_{H_1}) $$(g^{\alpha\beta}-u^\alpha u^\beta)\partial_\alpha f\partial_\beta f+\left(1+\frac{l}{\rho}\right)\varphi'_p(u^\alpha\partial_\alpha f)\left(u^\beta\partial_\beta f-\frac{q^\beta\partial_\beta f}{\rho+q}\right)=0,$$

(S_{H_2}) $$(\rho+p)u^\alpha\partial_\alpha f-q^\alpha\partial_\alpha f=0,$$

(S_C) $$(g^{\alpha\beta}-u^\alpha u^\beta)\partial_\alpha f\partial_\beta f=0.$$

Dans la théorie de propagation par ondes, ces variétés caractéristiques constituent les fronts d'ondes respectivement gravitationnelles, hydrodynamiques et thermodynamiques. Une méthode connue permet d'étudier leur vitesse de propagation. En particulier les ondes hydrodynamiques S_{H_1} se propagent dans une direction spatiale $\vec{n}$ avec une vitesse v donnée par

$$\left(1+\frac{l}{\rho}\right)\varphi'_p v^2-\left(1+\frac{l}{\rho}\right)\frac{\vec{q}.\vec{n}}{\rho+p}\varphi'_p v-1=0$$

et les ondes de température S_C se propagent avec une vitesse infinie, ce qui apparaît peut satisfaisant en relativité mais qui provient de la théorie de la chaleur de Fourier qu'on a généralisée.

3. ÉVOLUTION THERMODYNAMIQUE. — En posant $\rho=\mu(1+\varepsilon)$; μ, densité de matière; ε, densité d'énergie interne; on voit que l'équation de continuité (1.5) exprime le principe de conservation totale de l'énergie sous ses différentes formes (matière, énergie,..., travail des pressions, chaleur), c'est-à-dire le premier principe de la thermodynamique.

L'introduction de la variable μ nécessite une équation de définition. Or, cette variable intervient également dans le second principe. On peut considérer que le mouvement du fluide est un processus *réversible* et que la température θ est un facteur intégrant défini par la relation fondamentale

(3.1) $$\theta\, dS=dQ,$$

où $S=(1/3!)\,\mu\sigma u^\lambda\eta_{\lambda\alpha\beta\gamma}dx^\alpha\wedge dx^\beta\wedge dx^\gamma$, $Q=(1/3!)\,q^\lambda\eta_{\lambda\alpha\beta\gamma}dx^\alpha\wedge dx^\beta\wedge dx^\gamma$,

σ désignant la densité spécifique d'entropie, $\eta_{\lambda\alpha\beta\gamma}$ la forme élément de volume de l'espace-temps. En effectuant la différentiation extérieure, on tire

$$\theta\,\nabla_\alpha(\mu\sigma u^\alpha) = \nabla_\alpha q^\alpha \tag{3.1'}$$

soit en tenant compte de l'équation de continuité (1.5),

$$\theta\,\nabla_\alpha(\mu\sigma u^\alpha) = \nabla_\alpha[(\rho+p)\,u^\alpha] - u^\alpha\,\partial_\alpha p. \tag{3.2}$$

En remplaçant ρ par $\mu(1+\varepsilon)$ et posant $\tau = 1/\mu$ (volume spécifique), on peut mettre cette équation sous la forme

$$\mu\theta\,u^\alpha\,\partial_\alpha\sigma = \mu u^\alpha\,\partial_\alpha\varepsilon + \mu p u^\alpha\,\partial_\alpha\tau + (1+\varepsilon+p\tau-\theta\sigma)\,\nabla_\alpha(\mu u^\alpha). \tag{3.3}$$

Il apparaît dans le coefficient de $\nabla_\alpha(\mu u^\alpha)$ le potentiel thermodynamique $F = \varepsilon + p\tau - \theta\sigma$ (défini à une constante additive près). Si l'on impose l'hypothèse $\nabla_\alpha(\mu u^\alpha) = 0$ (conservation de matière), (3.3) se réduit à

$$\theta\,u^\alpha\,\partial_\alpha\sigma = u^\alpha\,\partial_\alpha\varepsilon + p u^\alpha\,\partial_\alpha\tau \tag{3.4}$$

qui n'est qu'une conséquence de l'équation thermodynamique classique $\theta\,d\sigma = d\varepsilon + p\,d\tau$ servant à définir la température θ et la pression p si l'on connaît l'énergie interne ε en fonction de l'entropie σ et du volume spécifique τ et de là l'équation d'état du fluide. D'où

THÉORÈME. — *Il existe une variable scalaire μ satisfaisant à l'équation $\nabla_\alpha(\mu u^\alpha) = 0$ telle que le deuxième principe se traduise par l'équation*

$$\theta\,d\sigma = d\varepsilon + p\,d\tau. \tag{3.4'}$$

Si l'on se donne $\varepsilon = \varepsilon(\sigma, \tau)$, de (3.4') on tire $\theta = \partial\varepsilon/\partial\sigma$, $p = -\partial\varepsilon/\partial\tau$ et par élimination de σ la relation $\psi(p, \tau, \theta) = 0$. On en déduit ensuite de $\rho = \mu(1+\varepsilon)$, $\mu = 1/\tau$ que $\rho = \varphi(p, \theta)$, ce qui justifie l'équation d'état introduite dans l'étude du mouvement du fluide.

Nous sommes ainsi conduit à introduire outre la forme entropie S, la forme matière $M = (1/3!)\;\mu u^\lambda \eta_{\lambda\alpha\beta\gamma}\,dx^\alpha \wedge dx^\beta \wedge dx^\gamma$, la forme matière-énergie $E = (1/3!)\;\mu(1+\varepsilon)\;u^\lambda \eta_{\lambda\alpha\beta\gamma}\,dx^\alpha \wedge dx^\beta \wedge dx^\gamma$, la forme volume spécifique $V = (1/3!)\;u^\lambda \eta_{\lambda\alpha\beta\gamma}\,dx^\alpha \wedge dx^\beta \wedge dx^\gamma$. Ces différentes formes vérifient les équations

$$dM = 0, \tag{3.5}$$

$$\theta\,dS = dE + p\,dV, \tag{3.6}$$

(3.6) constitue l'expression relativiste du deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux fluides. On vérifie que (3.6), (3.2), (3.1) sont équivalentes entre elles.

(*) Séance du 11 octobre 1965.
(1) G. PICHON, *Ann. Inst. Henri Poincaré*, 2, n° 1, 1965.
(2) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris.
(3) PHAM MAU QUAN, *Ann. Math. pura ed appl.*, 4e série, 38, 1955.

(*Institut de Mathématiques*
Faculté des Sciences de Lille, Nord.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Générateurs infinitésimaux du groupe de Poincaré dans une base de moment angulaire.* Note (*) de Mme **Jacqueline Bertrand**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Nous étudions ici les représentations de masse nulle, à « hélicité multiple » [1] du groupe de Poincaré à l'aide du théorème d'induction-réduction de Mackey. Nous pouvons ainsi obtenir de manière directe l'expression des générateurs infinitésimaux pour une base où l'énergie, l'hélicité, la troisième composante et le carré du moment angulaire sont diagonaux.

On considère ici les représentations unitaires irréductibles à masse nulle et à hélicité multiple du groupe de Poincaré $\tilde{G}$, produit semi-direct de $\mathcal{T}_4$, groupe des translations dans $\mathbf{R}_4$ et de G, groupe de Lorentz homogène. Elles sont données par

(1) $$\Lambda_{\rho,\varepsilon}(a, \Lambda)\, F(M, \Theta) = e^{i\langle a, M\rangle} B^{-1}(\Delta)\, B(\Delta\Lambda)\, F(\Lambda^{-1}M, \Theta),$$

où (a, Λ) est un élément de $\tilde{G}$;

$M = (p_0, \vec{p})$ est un point du cône $C^+(p_0^2 = r^2,\ p_0 > 0)$ dans $\mathbf{R}_4$;

Θ repère un point d'un cercle quelconque C_ρ de rayon ρ;

F est une fonction de $\mathcal{H} = L^2_\mu(C^+ \times C_\rho, \mathbf{C})$, avec $d\mu = (d^3p/p_0)\, d\Theta$;

B est une fonction sur G à valeurs dans les opérateurs unitaires sur $L^2_{d\Theta}(C_\rho, \mathbf{C})$ et vérifiant :

(2) $$B[(z, e^{i\varphi})\Lambda] = E_{\rho,\varepsilon}(z, e^{i\varphi})\, B(\Lambda),$$

où Λ est dans G et $(z, e^{i\varphi})$ note un élément de H, sous-groupe stabilisateur du point $Q_0 \equiv (1/2,\ 0,\ 0,\ -1/2)$; la représentation irréductible de H, $E_{\rho,\varepsilon}$, $\rho > 0$, $\varepsilon = 0, 1$ est définie par

(3) $$E_{\rho,\varepsilon}(z, e^{i\varphi})\, F(\Theta) = e^{i\rho\,\mathrm{Im}\, z,\, e^{-i\Theta}} e^{-i\varepsilon\varphi} F(\Theta - 2\varphi);$$

Δ est un élément de G faisant passer de Q_0 à M

(4) $$M = \Delta^{-1} Q_0.$$

D'après le théorème d'induction-réduction de Mackey [2], la restriction de $\Lambda_{\rho,\varepsilon}$ au groupe des déplacements euclidiens $\mathcal{E}_3$ se décompose suivant

(5) $$\Lambda_{\rho,\varepsilon}/\mathcal{E}_3 = \int_{r \geq 0}^{\oplus} U^{S_r} \frac{dr}{r}.$$

U^{S_r} est une représentation de $\mathcal{E}_3$ induite par la représentation L^r du sous-groupe $\mathcal{T}_3 . \mathcal{R}_\varphi$ des rotations autour du troisième axe et des translations

(6) $$\begin{cases} L^r(\vec{a}, A_\varphi) = e^{i\langle a, Q_r\rangle} E_{\rho,\varepsilon}(\Lambda_r A_\varphi \Lambda_r^{-1}), \\ Q_r = (r, 0, 0, -r) = \Lambda_r^{-1} Q_0; \end{cases}$$

et U^{S_r} se réalise par

$$(7)\qquad U^{S_r}(\vec{a}, A)\,F_r(Z, \Theta) = e^{-i\langle \vec{a}, \vec{S}_r \rangle} E_{\rho,\varepsilon}(R_{2\varphi})\,F_r(Z', \Theta),$$

où Z est une rotation de $\mathcal{E}_3$, $R_{2\varphi}$ une rotation de (-2φ) autour du troisième axe telle que $ZA = R_{2\varphi}Z'$; et F_r est définie par

$$(8)\qquad F_r(A, \Theta) = B(\Lambda_r Z)\,F(M_r, \Theta), \qquad M_r = Z^{-1}Q_r.$$

On peut développer $F_r(Z)$ sur la base des

$$G^j_{nk}(Z) = \sqrt{2j+1}\,M^j_{nk}(Z),$$

les M^j_{nk} étant les éléments de matrice qui définissent canoniquement la représentation irréductible de poids j du groupe des rotations ([3]) ; les coefficients sont de la forme $a^j_{nk}(r)$. Alors, d'après (5), on peut écrire

$$(9)\qquad \Lambda_{\rho,\varepsilon}(a, \Lambda)\,a^j_{nk}(r)\,G^j_{nk}(Z)\,e^{in'\Theta} = e^{i\langle a, M\rangle} E_{\rho,\varepsilon}(U)\,a^j_{nk}(r')\,G^j_{nk}(Z')\,e^{in'\Theta},$$

avec $n = n' + (\varepsilon/2)$, n' entier, et

$$(10)\qquad \Lambda_r Z \Lambda = U \Lambda_{r'} Z', \qquad U \in H.$$

Les opérateurs infinitésimaux agissent dans l'espace des fonctions indéfiniment dérivables et à décroissance rapide. La forme des générateurs de rotation d'espace, L_i, et de translation dans le temps, P_0, est évidente. Les générateurs de translation d'espace s'écrivent, d'après les relations de récurrence des M^j_{nk} :

$$(11)\qquad P_3 a^j_{nk} = -r\left[\beta \overset{k}{c}_{21} \overset{-n}{c}_{21} a^{j-1}_{n,k} - \overset{k}{c}_{22} \overset{-n}{c}_{22} a^j_{n,k} + \gamma \overset{k}{c}_{23} \overset{-n}{c}_{23} a^{j+1}_{n,k}\right],$$

$$(12)\qquad (P_2 \pm iP_1)\,a^j_{nk} = \mp r\sqrt{2}\left[\beta \overset{\pm k}{c}_{11} \overset{-n}{c}_{21} a^{j-1}_{n,k\mp 1} \mp \overset{\pm k}{c}_{12} \overset{-n}{c}_{22} a^j_{n,k\mp 1} + \gamma \overset{\pm k}{c}_{13} \overset{-n}{c}_{23} a^{j+1}_{n,k\mp 1}\right].$$

Ces expressions sont équivalentes à celles données par Lomont et Moses ([4]) dans le cas de masse nulle et de spin fini.

Les générateurs de rotation de Lorentz pure s'écrivent :

$$
\begin{aligned}
(13)\qquad J_3 a^j_{nk} = & -i\frac{\rho\sqrt{2}}{4r}\left[\beta \overset{k}{c}_{21} \overset{-n}{c}_{11} a^{j-1}_{n-1,k} - \overset{k}{c}_{22} \overset{-n}{c}_{12} a^j_{n-1,k} + \gamma \overset{k}{c}_{23} \overset{-n}{c}_{13} a^{j+1}_{n-1,k}\right] \\
& -i\frac{\rho\sqrt{2}}{4r}\left[\beta \overset{k}{c}_{21} \overset{-n}{c}_{31} a^{j-1}_{n+1,k} - \overset{k}{c}_{22} \overset{-n}{c}_{32} a^j_{n+1,k} + \gamma \overset{k}{c}_{23} \overset{-n}{c}_{33} a^{j+1}_{n+1,k}\right] \\
& -ir\frac{\partial}{\partial r}\left[\beta \overset{k}{c}_{21} \overset{-n}{c}_{21} a^{j-1}_{n,k} - \overset{k}{c}_{22} \overset{-n}{c}_{22} a^j_{n,k} + \gamma \overset{k}{c}_{23} \overset{-n}{c}_{23} a^{j+1}_{n,k}\right] \\
& +i\frac{\alpha_{-n}\sqrt{2}}{2}\left[\beta \overset{k}{c}_{21} \overset{-n}{c}_{31} a^{j-1}_{n,k} - \overset{k}{c}_{22} \overset{-n}{c}_{32} a^j_{n,k} + \gamma \overset{k}{c}_{23} \overset{-n}{c}_{33} a^{j+1}_{n,k}\right] \\
& +i\frac{\alpha_{-n+1}\sqrt{2}}{2}\left[\beta \overset{k}{c}_{21} \overset{-n}{c}_{11} a^{j-1}_{n,k} - \overset{k}{c}_{22} \overset{-n}{c}_{12} a^j_{n,k} + \gamma \overset{k}{c}_{23} \overset{-n}{c}_{13} a^{j+1}_{n,k}\right],
\end{aligned}
$$

$$(14)\quad (J_1 \pm i J_2)\, a^j_{nk} = \mp \frac{i\rho}{2r}\Big[\beta \overset{\pm k}{c}_{31} \overset{-n}{c}_{11} a^{j-1}_{n-1,k\mp 1} \mp \overset{\pm k}{c}_{32} \overset{-n}{c}_{12} a^{j}_{n-1,k\mp 1} + \gamma \overset{\pm k}{c}_{33} \overset{-n}{c}_{13} a^{j+1}_{n-1,k\mp 1}\Big]$$

$$\mp \frac{i\rho}{2r}\Big[\beta \overset{\pm k}{c}_{31} \overset{-n}{c}_{31} a^{j-1}_{n+1,k\mp 1} \mp \overset{\pm k}{c}_{32} \overset{-n}{c}_{32} a^{j}_{n+1,k\mp 1} + \gamma \overset{\pm k}{c}_{33} \overset{-n}{c}_{33} a^{j+1}_{n+1,k\mp 1}\Big]$$

$$\pm i\alpha_{-n}\Big[\beta \overset{\pm k}{c}_{31} \overset{-n}{c}_{31} a^{j-1}_{n,k\mp 1} \mp \overset{\pm k}{c}_{32} \overset{-n}{c}_{32} a^{j}_{n,k-1} + \gamma \overset{\pm k}{c}_{33} \overset{-n}{c}_{33} a^{j+1}_{n,k\mp 1}\Big]$$

$$\pm i\alpha_{-n+1}\Big[\beta \overset{\pm k}{c}_{31} \overset{-n}{c}_{11} a^{j-1}_{n,k\mp 1} \mp \overset{\pm k}{c}_{32} \overset{-n}{c}_{12} a^{j}_{n,k\mp 1} + \gamma \overset{\pm k}{c}_{33} \overset{-n}{c}_{13} a^{j+1}_{n,k\mp 1}\Big]$$

$$\mp ir \frac{\partial}{\partial r}\sqrt{2}\Big[\beta \overset{\pm k}{c}_{31} \overset{-n}{c}_{21} a^{j-1}_{n,k\mp 1} \mp \overset{\pm k}{c}_{32} \overset{-n}{c}_{22} a^{j}_{n,k\mp 1} + \gamma \overset{\pm k}{c}_{33} \overset{-n}{c}_{23} a^{j+1}_{n,k\mp 1}\Big],$$

$$\beta = \frac{\sqrt{2j-1}}{\sqrt{2j+1}}, \qquad \gamma = \frac{\sqrt{2j+3}}{\sqrt{2j+1}},$$

les coefficients α_n et $\overset{k}{c}_{ij}$ ayant les valeurs données par Guelfand et col. ([3]) avec $l \equiv j$.

(*) Séance du 11 octobre 1965.
([1]) D. J. Candlin, *Nuovo Cimento*, 37, 1965, p. 1396.
([2]) Séminaire sur la représentation des groupes, Institut H. Poincaré, 1963-1964.
([3]) I. M. Guelfand, R. A. Minlos et Z. Ia. Chapiro, *Représentations du groupe des rotations et du groupe de Lorentz*, p. 64 de l'édition russe, 1958.
([4]) J. S. Lomont et H. E. Moses, *J. Math. Phys.*, 5, 1964, p. 294.

(47, *rue du Parc, Orsay, Seine-et-Oise.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Précisions sur l'échauffement de deux corps frottants et sur le partage de la chaleur entre eux.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Jean Lecomte.

Rectification de deux Notes antérieures, et compléments. Un calcul correct montre que, si un secteur tournant frotte sur un disque métallique, l'échauffement atteint au bout du temps t est pratiquement le même, pour une puissance donnée, que le frotteur recouvre, complètement ou non, le corps frotté; et le partage de la chaleur, au bout d'un nombre de tours non très petit, s'effectue selon le rapport des coefficients d'arrachement thermique et est indépendant du rapport des aires.

Nous avons déjà, en deux Notes [1], étudié ce problème, dans le cas d'un disque métallique fixe, sur lequel frottait un secteur rotatif fait d'une matière peu conductrice, et d'ouverture angulaire $(2\pi/N)$, supposée d'abord infiniment petite.

Le secteur (milieu 1) et le disque (milieu 2) sont considérés (sans quoi les formules seraient inutilisables) comme d'épaisseur illimitée, ce qui est, dans les applications, une hypothèse généralement légitime, et nous négligerons, ce qui est encore légitime, tout mouvement transversal de chaleur.

La chaleur, engendrée par le frottement, se manifeste en un flux dont la densité, rapportée à la surface de la piste de frottement, a la valeur constante φ.

T étant le période de rotation, on considère le frotteur comme immobile pendant le temps $\tau = T/N$ (pendant lequel, dans la réalité, il passe de la position δ_p à la position δ_{p+1}), temps au cours duquel se déverse la chaleur; après quoi le frotteur passe instantanément à la position suivante.

Le contact thermique est supposé parfait entre frotteur et frotté, de sorte qu'à chaque position δ_p du frotteur, il existe une température superficielle de contact, notée $\theta_r^{(p)}(t)$, à la position δ_p et au r^e tour. On désigne par σ la somme des deux coefficients d'arrachement thermique s_1 et s_2 $(s = \sqrt{\lambda c \rho})$.

1. On obtient, comme on l'avait dit [1], l'équation du problème, en écrivant que la densité de flux se décompose en $-\lambda_1(\partial T_1/\partial x)$ dans le frotteur, et en $-\lambda_2(\partial T_2/\partial x)$ dans le disque. On avait montré que les champs internes n'intervenaient pas, ce qui rendait le problème abordable. L'équation obtenue est une équation intégrale d'Abel, dont on forme la solution, ce qui conduit à l'équation de récurrence complexe, rigoureuse :

$$(1)\quad \theta_r^{(p)}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{N\varphi}{\sigma}\left[\sqrt{t-(rN-N+p-1)\tau} - \sqrt{t-(rN-N+p)\tau}\right] + \theta_{r-1}^{(p)}(t)$$
$$+ \frac{s_1}{\sigma}\left[\theta_r^{(p-1)}(t) - \theta_{r-1}^{(p)}(t)\right].$$

s_1/σ est généralement considéré comme une quantité petite, de sorte que la première ligne donne la partie principale de $\theta_r^{(p)}(t)$.

La seconde des deux Notes précitées donnait une formule de récurrence inexacte, le second des deux radicaux ayant été omis, et aucune fonction $\theta(t-\tau)$ n'aurait dû être retranchée d'une fonction $\theta(t)$. De plus, la densité de flux n'ayant pas été précisée, la formule contenait φ au lieu de $N\varphi$.

Les conditions aux limites sont :

$$\theta_1^{(1)}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{N\varphi}{\sigma}\sqrt{t} \qquad \text{et} \qquad \theta_r^{(0)}(t) = \theta_{r-1}^{(N)}(t).$$

Les conclusions avaient été partiellement erronées, on les rectifie ci-après.

D'abord, on peut donner en termes finis l'expression de la partie principale de $\theta(t)$. Plaçons-nous, en effet, pour fixer les idées, à la fin d'un tour, en d'autres termes, faisons $p = N$. La différence des radicaux peut s'exprimer, τ étant infiniment petit, par $\tau/2\sqrt{t - rN\tau}$, et la première partie de la première ligne de la formule peut donc s'écrire

$$(2) \qquad \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi}{\sigma}\frac{N\tau}{\sqrt{t - rN\tau}}.$$

Si nous calculons θ à l'époque $t = \rho N\tau$, nous l'obtiendrons, d'après cela, en sommant jusqu'au rang ρ les quantités (2). Mais nous pouvons assimiler cette somme à une intégrale définie, le nombre ρ de tours étant supposé notable; $rN\tau$ est la variable y dont la différentielle est précisément $N\tau$. Nous écrivons donc :

$$(3) \qquad \text{Partie principale de } \theta_r^{(N)}(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi}{\sigma}\int_0^t \frac{dy}{\sqrt{t-y}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi}{\sigma}\sqrt{t}.$$

Pour avoir le terme correctif en s_1/σ, nous n'aurons qu'à remplacer, dans la seconde ligne de (1), les θ par leur partie principale, telle qu'on vient de la calculer pour le point courant $y = rN\tau$. Nous formerons le terme correctif

$$\frac{s_1}{\sigma}[\theta_r^{(p-1)}(t) - \theta_{r-1}^{(p)}(t)]$$

en remplaçant, parce que le terme est correctif, $\theta_r^{(p-1)}(t)$ par $\theta_r^{(p)}(t)$, de sorte que la quantité entre crochets se formulera :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi}{\sigma}[\sqrt{t} - \sqrt{t - t_1}] \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi}{\sigma}\frac{t_1}{2\sqrt{t}},$$

t_1 étant la durée d'un tour, et l'expression cherchée de θ s'écrira, tant que dure le flux de chaleur :

$$(4) \qquad \theta(t) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\varphi}{\sigma}\sqrt{t}\left[1 + \frac{1}{2}\frac{t_1}{t}\frac{s_1}{\sigma}\right].$$

On vérifie sans peine que, comme on doit s'y attendre, θ est plus faible que si le frotteur ne retenait pas de chaleur.

Si s_1/σ est modéré ($< 0,2$) et que le frotteur ait effectué 10 tours, ce qui est peu, le terme correctif reste inférieur au centième.

On admettra donc que θ est pratiquement donné par l'expression :

$$(5) \qquad \theta(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\varphi}{\sigma} \sqrt{t},$$

l'introduction de la somme σ suffisant pour qu'il soit tenu compte de l'intervention simultanée du frotteur et du frotté.

Il va de soi que si, au temps f, le flux de chaleur s'arrête, la loi de température devient, conformément à la théorie générale :

$$(6) \qquad \theta(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\varphi}{\sigma} [\sqrt{t} - \sqrt{t - f}].$$

2. En ce qui concerne le partage, entre secteur frottant et disque, de la chaleur développée par frottement, on calcule la quantité de chaleur q_2 passée dans le disque entre les instants $p\tau$ et $(p+1)\tau$, en intégrant la densité de flux correspondante, telle qu'elle avait été formée pour écrire l'équation du problème d'échauffement, et remplaçant les θ par leur expression (5). On trouve ainsi, avec une excellente approximation même si s_1 n'est pas très petit par rapport à s_2 (à condition, rappelons-le, que le nombre de tours soit notable) :

$$(7) \qquad \frac{q_1}{q_2} = \frac{s_1}{s_2}.$$

3. D'autre part, l'expression de θ étant sensiblement la même pour tous les secteurs infiniment étroits en lesquels on partagerait un secteur fini, et les équations étant linéaires, la formule (5) et le résultat (7) s'étendent à un secteur d'amplitude finie quelconque.

On peut étudier en détail le fonctionnement lors du premier tour. Il se confirme qu'en tout état de cause, le partage de la quantité de chaleur développée, entre le secteur frotteur et le disque frotté, se fait suivant la règle du rapport des coefficients d'arrachement thermique, à cela près que la part du frotteur est alors réduite dans le rapport de $[1 - (2/\pi)]$ à 1, si le rapport s_1/s_2 est assez petit.

Nous donnerons cette conclusion pratique générale que, quand le nombre de tours est important, l'échauffement et le partage de la chaleur sont les mêmes que le secteur frottant recouvre totalement ou non, le disque frotté.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(¹) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 67; 256, 1963, p. 5066.

(29, *avenue Félix-Faure, Paris*, 15e.)

ÉLECTRICITÉ (DIÉLECTRIQUES). — *Étude diélectrique de la transition du nitrate de potassium.* Note (*) de MM. **Yves Doucet**, **Armand Morabin**, **André Tête** et Mlle **Paulette Rostini**, présentée par M. Jean Lecomte.

La transition cristalline du nitrate de potassium, aux environs de 129°C, a été étudiée en suivant les variations de la constante diélectrique complexe d'une poudre fortement compactée. A température croissante, la partie réelle passe de 4,45 à 12,10 et les pertes de quelques millièmes à 0,68. La transition n'est pas réversible et présente de l'hystérésis.

Le nitrate de potassium possède, à la température ambiante, la structure orthorhombique D_{2h}^{16} de l'aragonite ([1]). Sous la pression atmosphérique, aux environs de 129°C, il subit un changement de phase, la nouvelle structure est trigonale, très proche de celle D_{3d}^{6} de la calcite ([1]). Le phénomène a été étudié par différents procédés : Densité et changement de volume ([2]), analyse thermique différentielle, dilatométrie et microscopie ([3]), rayons X ([4]). Utilisant les notations de Bridgman ([5]), nous désignons par phase II la phase à basse température et par phase I celle stable au-dessus de la température de transition.

La transformation n'est pas réversible, lorsqu'on refroidit la phase I, il y a tout d'abord passage, aux environs de 125°C, à une nouvelle forme cristalline, dite phase III, qui est rhomboédrique. Ce n'est qu'aux environs de 115°C que le passage en phase II a lieu. Mais si l'échantillon n'a pas été porté à une température suffisante, la phase III n'apparaît pas.

Les mesures de constante diélectrique de Sawada, Nomura et Asao ([6]) ont porté sur de petits monocristaux, dont les faces étaient argentées et servaient d'électrodes. Ils ont déterminé, à la fréquence de 100 kHz, la composante réelle de la permittivité dans les trois directions principales *a*, *b* et *c* du cristal. Ils trouvent une forte anisotropie pour la phase I : $\varepsilon_a = 12$, $\varepsilon_b = 14$ et $\varepsilon_c = 60$ à 130°C, tandis qu'à la température ambiante, le cristal est quasiment isotrope avec une permittivité de l'ordre de 5.

Nos mesures ont été effectuées à la même fréquence, mais sur une poudre comprimée en pastilles d'environ 6 cm de diamètre à l'aide d'une presse de 300 t. L'appareillage se trouve décrit dans une Note précédente ([7]). Le condensateur de mesures est chauffé à l'aide d'un « ultrathermostat » qui donne une température stable au centième de degré. Un moteur à vitesse lente déplace la consigne du détecteur d'écart, de sorte que nous obtenons une programmation linéaire de 6°C par 24 h. La température de la pastille est prise par un couple à trois soudures chromel-alumel étalonné, au centième de degré, par comparaison avec une résistance de platine du N. B. S. et un pont de Mueller. Les soudures froides sont

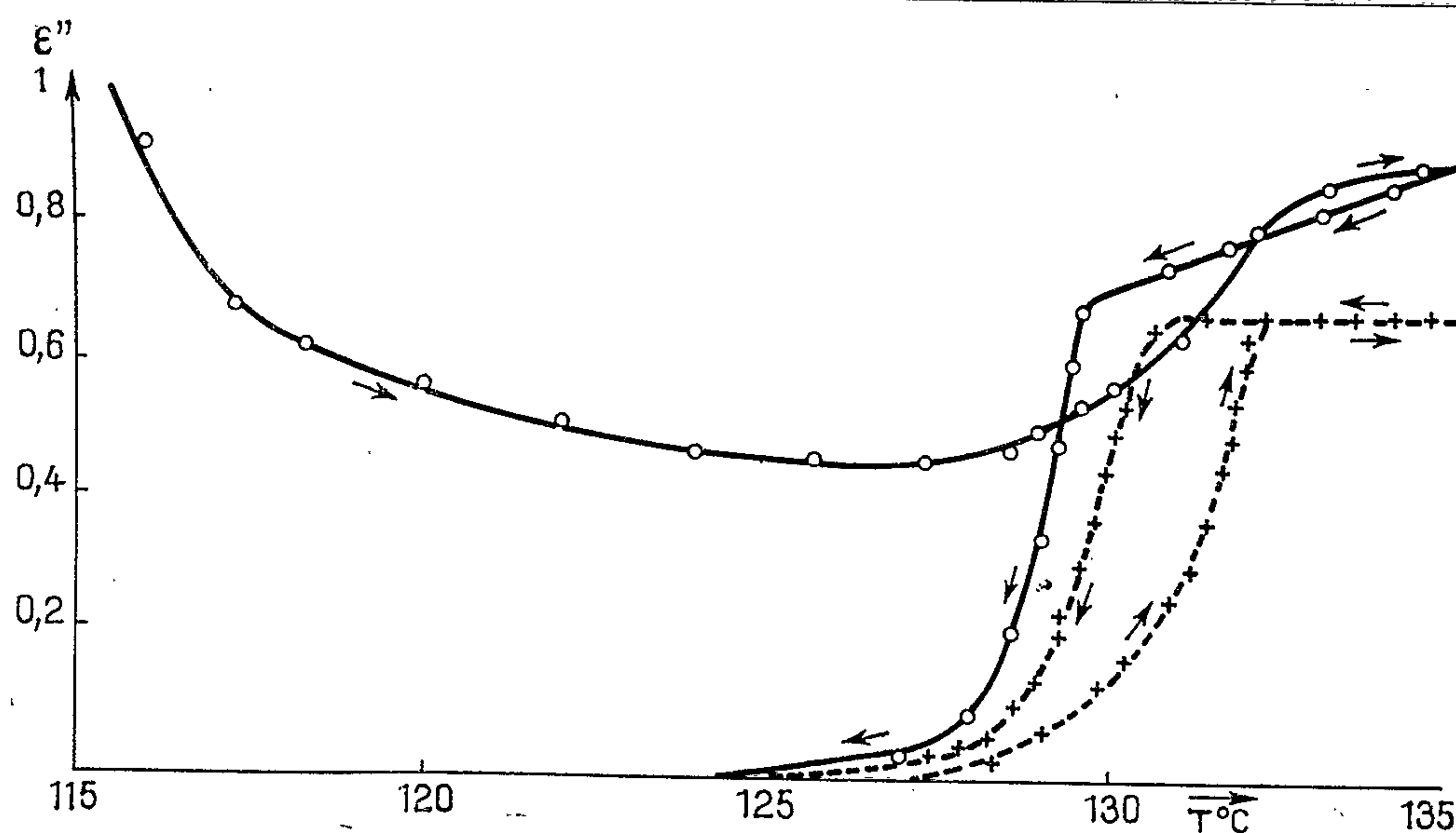


Fig. 1.

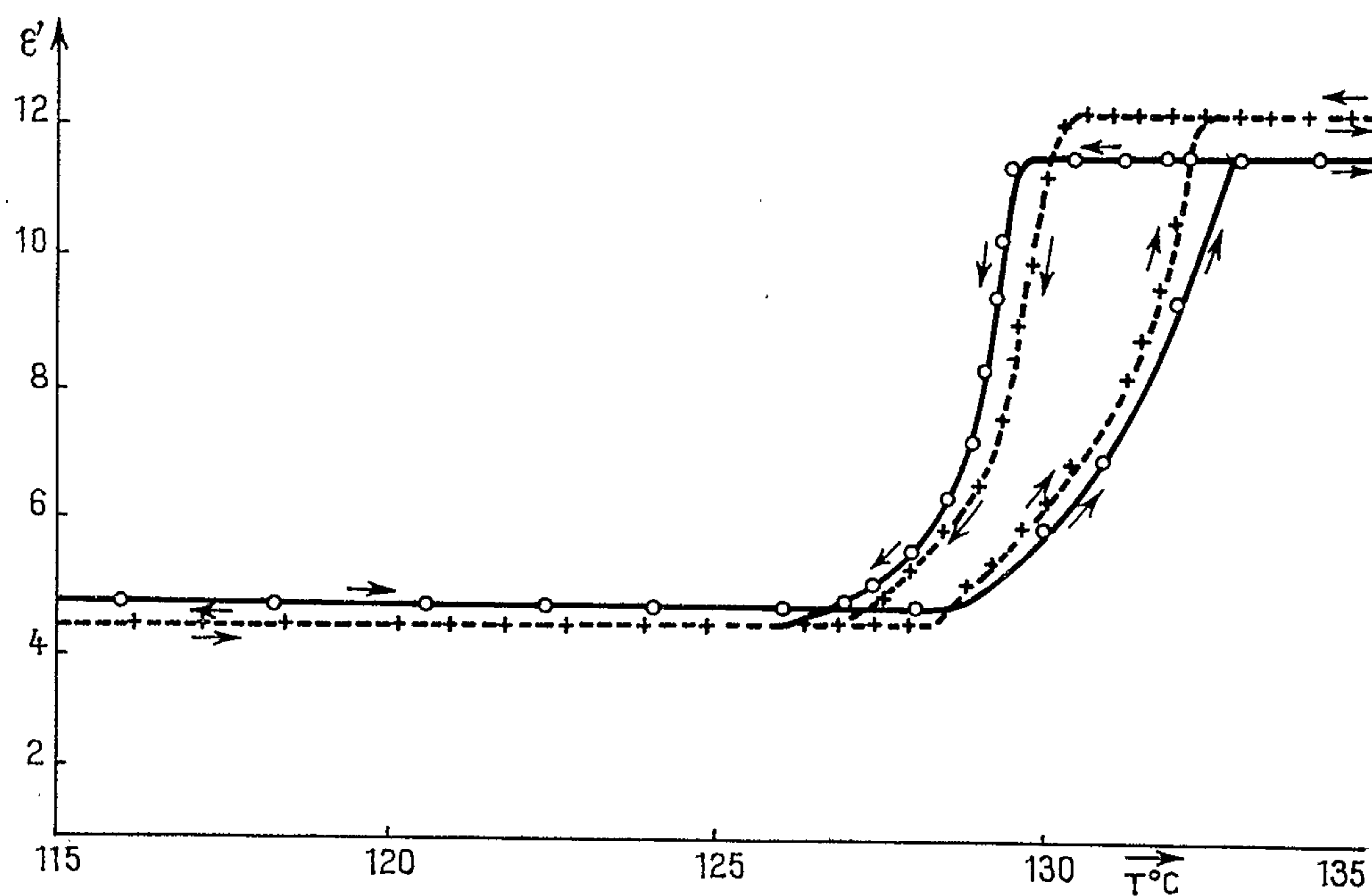


Fig. 2.

placées dans une cellule à point triple de l'eau ([8]) maintenue à sa température d'équilibre pendant plusieurs jours. Nous pensons mesurer la température du nitrate à 0,05°C près.

Toutes les manipulations de la poudre se font dans une boîte à gants, en atmosphère d'azote sec, sur un produit préalablement desséché pendant plusieurs jours à 110°C sous vide.

Les mesures ont été conduites entre 110 et 140°C pour deux cycles complets de montée et de descente en température. Les résultats sont consignés en deux courbes. La figure 1 donne les variations de la partie imaginaire de la constante diélectrique, et la figure 2 celles de la partie réelle. Les courbes en trait plein représentent le premier cycle thermique, celles en trait pointillé le deuxième. Les valeurs trouvées se résument ainsi :

	Phase II.	Phase I.
ε'	4,45	12,10
ε''	5.10^{-3}	0,68

Elles montrent une très forte variation des pertes diélectriques avec le changement de structure. Très faible en phase II, tg δ passe à 0,056 en phase I. Pour la partie réelle nous trouvons en phase II avec la poudre fortement comprimée, sensiblement la même valeur que Sawada sur le cristal isotrope. En phase I notre résultat correspond à la valeur ε_a de Sawada comme si, sous forte pression, les cristallites s'orientaient suivant cette direction *a*. Mais la coïncidence nous semble fortuite car, à cette température, l'influence de l'air résiduel n'est certainement pas négligeable.

Le second cycle ne reproduit pas exactement le premier. Il y a un retard de 1,64°C en début de transition et de 2,31°C en fin de transition. Grâce à la programmation très lente et à la précision des mesures de température nous pouvons fixer au centième de degré les débuts et fins de transition du premier cycle.

Sens.	Début de transition.	Fin de transition.
De II vers I	128,18	132,64
De I vers II	130,32	126,54

(*) Séance du 13 septembre 1965.

(1) D. A. Edwards, *Z. Krist.*, 80, 1931, p. 154.
(2) E. Cohen et H. L. Bredee, *Z. Phys. Chem.*, A, 140, 1929, p. 391.
(3) F. C. Kracek, *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 225.
(4) S. W. Kennedy et A. R. Ubbelhode et I. Woodward, *Proc. Roy. Soc.*, A, 219, 1953, p. 303.
(5) P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad.*, 51, 1916, p. 579.
(6) S. Sawada, S. Nomura et Y. Asao, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 2486.
(7) Y. Doucet, F. Calmes, A. Morabin et A. Tete, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2613.
(8) Y. Doucet, *Technique moderne de la Cryométrie*, Dunod, Paris, 1959, p. 39.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

DIÉLECTRIQUES. — *Cellule de mesure de permittivités de liquides étalonnable de manière absolue.* Note (*) de M. Claude Abgrall, présentée par M. René Lucas.

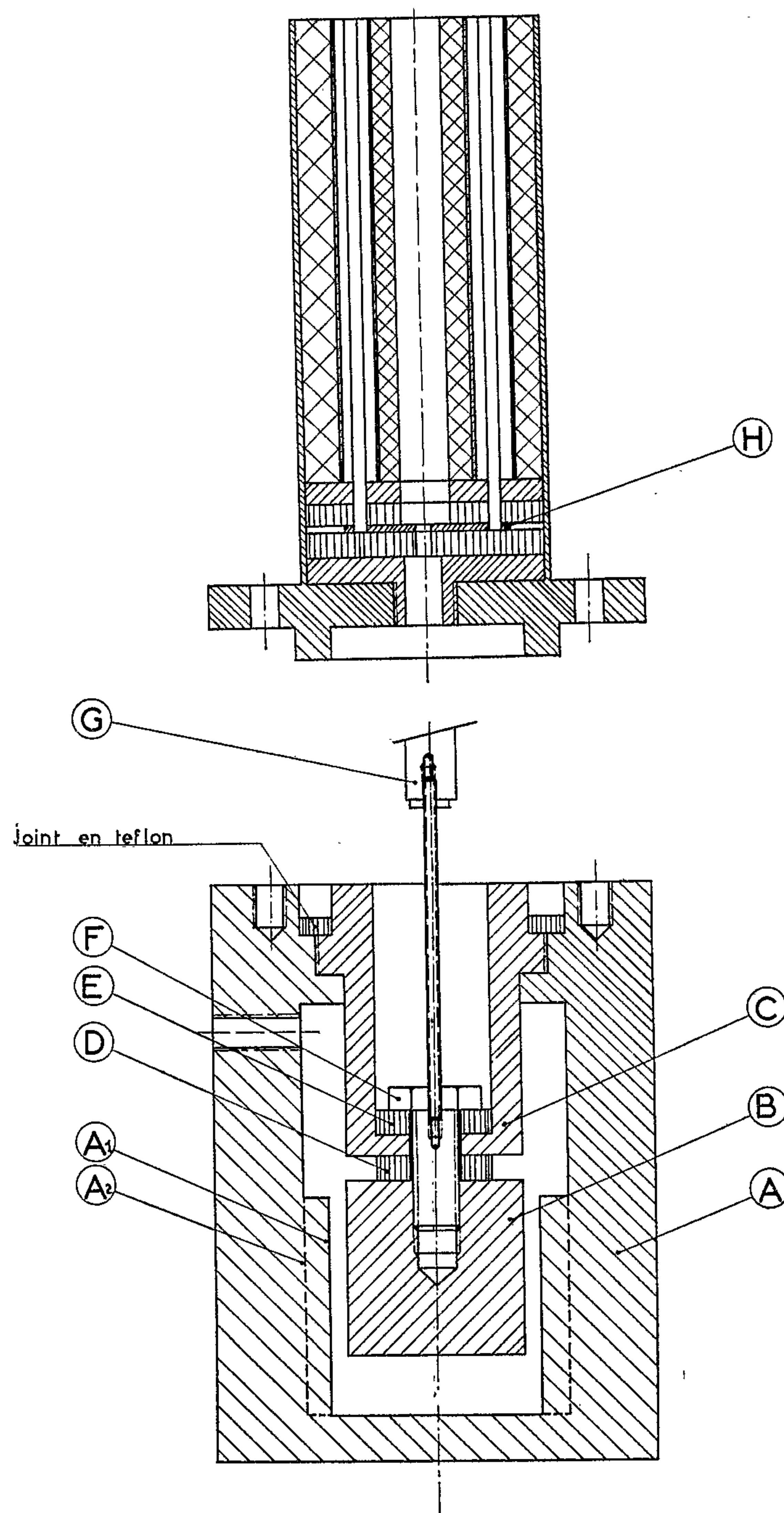
On indique le mode de construction d'une cellule de mesure, à haute température, de permittivités de liquides et étalonnable à une température donnée (détermination de la capacité utile à vide C et de celle des isolants C_0) sans recourir à des mesures géométriques ni à des liquides étalons. En effet l'emploi de ces derniers comporte des purifications souvent laborieuses (par exemple dessiccation du benzène) et n'est possible, faute de données numériques sûres qu'au voisinage de la température ambiante : les expérimentateurs négligent habituellement le coefficient de température de leur cellule.

La cellule, déjà décrite dans une version antérieure [1] a reçu divers perfectionnements. Les électrodes sont en acier inoxydable, démontables, l'électrode externe A formant cuve; l'électrode haut potentiel B est fixée à demeure à la pièce C par deux rondelles de quartz D et E et une vis F qui sert aussi à assurer le contact avec la connexion coaxiale. L'étanchéité au niveau de la rondelle D est assurée par dressage optique des surfaces : l'absence de ciment ou de colle, de matière plastique, de verre donne une stabilité physique et chimique excellentes. D'après la forme de la rondelle isolante (en retrait par rapport au bord des deux surfaces d'acier), on conçoit que les lignes de force qui relient l'électrode haut potentiel à la masse traversent soit le liquide, soit la rondelle mais jamais les deux à la fois, ce qui se traduit par des capacités correspondantes en parallèle donc qui s'ajoutent d'où l'expression linéaire de la capacité totale de la cellule : $C_0 + \varepsilon C$. C_0 dépend de l'épaisseur et du diamètre de D, accessoirement du diamètre des surfaces d'acier au contact mais ne dépend que faiblement de la cuve A : si l'on remplace A par une autre cuve de diamètre différent, C_0 garde la même valeur. Par souci de rigueur électrostatique les deux cuves A_1 et A_2 ont même diamètre dans leur partie supérieure au niveau de la rondelle.

Le démontage de la cellule s'effectue en dévissant la pièce C au niveau du filetage commun avec A, l'étanchéité est assurée par un joint torique en téflon. C'est ce joint qui limite actuellement la température d'utilisation à 300° : un joint métallique permettrait d'atteindre des températures plus élevées. Ce joint assure aussi l'étanchéité de la cellule au milieu extérieur ce qui permet de l'immerger directement dans l'huile de silicone du thermostat; il en résulte donc une température de fonctionnement bien définie (au-dessous de 300°).

La vis F est en invar; par le jeu de la dilatation prépondérante de la partie de la pièce C située entre les deux rondelles, la pression exercée par F augmente avec la température; elle ne risque donc pas de s'annuler; en revanche, le modèle de cellule destiné aux très basses températures a une vis F de coefficient de dilatation supérieur à celui de l'acier inoxydable (laiton).

La connexion avec l'appareil de mesure se fait en vissant une tige G dans la tête de la vis F; G traverse une rondelle en laiton H et comporte



un épaulement qui bute sur H et assure la jonction électrique entre F et H. Deux connexions coaxiales aboutissent à H, l'une étant reliée à l'appareil de mesure, l'autre au condensateur étalon (on opère par substitution); ceci assure une connexion propre de la cellule à température bien définie

et très courte (faible self-induction) pour les mesures en haute fréquence. Pour les mesures au circuit oscillant à résonance de tension, on utilise trois connexions [1].

La méthode d'étalonnage est une généralisation de l'utilisation des cellules à électrode mobile cylindrique [électrode mobile par translation [2]] ou dissymétrique [électrode mobile par rotation [3]]. Les valeurs des capacités de ces cellules se composent d'une partie fixe C_0 due aux isolants et au liquide et d'une partie εC proportionnelle à la permittivité; par différence des valeurs de la mesure de la capacité totale pour deux positions 1 et 2 on élimine C_0, d'où $\varepsilon(C_1 - C_2)$; $C_1 - C_2$ est connu par une mesure préliminaire, la cellule étant vide ou empli d'air sec. Mais ces cellules sont d'une réalisation délicate, peu étanches et difficiles à thermostater.

Utilisons notre cellule pour l'étalonnage. On fait une première mesure avec la cuve A_1 puis une seconde avec la cuve A_2; on obtient les capacités totales respectives $C_0 + \varepsilon C_1$ et $C_0 + \varepsilon C_2$; par différence on a $\varepsilon(C_1 - C_2)$ d'où ε après une mesure à vide. On est ramené au cas des liquides étalons (dans les deux équations $C_0 + \varepsilon C_1 = a_1$ et $C_0 + \varepsilon C_1 = a_2$, on connaît les coefficients des inconnues C_0 et C_1).

Ceci suppose qu'on opère, pour l'étalonnage, au-dessous du régime critique, sinon les densités de remplissage du fluide hypercritique et par là même sa permittivité, ne sont plus les mêmes avec les deux chambres A. Supposons que la température d'étalonnage soit très élevée et qu'on ne dispose pas d'un fluide de température critique assez élevée : il faudra que les deux chambres A aient le même volume; ce qu'on peut réaliser à température ambiante en vissant, par exemple, sur la face interne du fond de la chambre A (la plus grande) une rondelle d'acier d'épaisseur convenable choisie dans un jeu d'épaisseurs échelonnées). L'étalonnage avec plusieurs densités de remplissage donnera alors des valeurs stables de C_0 et C, sous réserve que ces quantités ne varient pas avec la pression.

On peut aisément vérifier cette dernière condition au-dessous du régime critique par un étalonnage avec des liquides différents à une même température; au-dessous de 300°, on dispose d'huiles de silicone très stables et à faible tension de vapeur qui permettent d'étalonner C_0 et C à faible pression.

On publiera ultérieurement les résultats obtenus avec des liquides variés dans une gamme de température comprise entre —190° et 300° et pouvant servir à l'étalonnage de cellules.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) C. ABGRALL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 76.
(2) J. BENOIT et L. FOUQUET, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 614.
(3) R. DARBORD, *Ann. Phys.*, 13, 1930, p. 471.

(*Laboratoire de Physique Générale,*
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

OPTIQUE. — *Mesure du degré de cohérence partielle de deux points éclairés par une source.* Note (*) de MM. **Maurice Françon** et **Shamlal Mallick**, présentée par M. Alfred Kastler.

On considère une source lumineuse plane S qui éclaire deux points P_1 et P_2 (*fig.* 1) situés dans un plan parallèle au plan de la source. Nous voulons mesurer le degré de cohérence des deux points P_1 et P_2. Pour cela on place S au foyer d'une lentille mince C (*fig.* 2) dont la focale est égale à la distance séparant la source S du plan contenant les points P_1 et P_2. Après le lentille C se trouve un polariscope de Savart Q choisi de façon que le dédoublement qu'il produit soit égal à la distance P_1P_2. Le polariscope Q est entre deux polariseurs non représentés sur la figure 2. Lorsque l'œil regarde la source S à travers C et Q, il voit les franges à l'infini du polariscope se projetter sur la source S. Ces franges sont rectilignes parallèles et équidistantes.

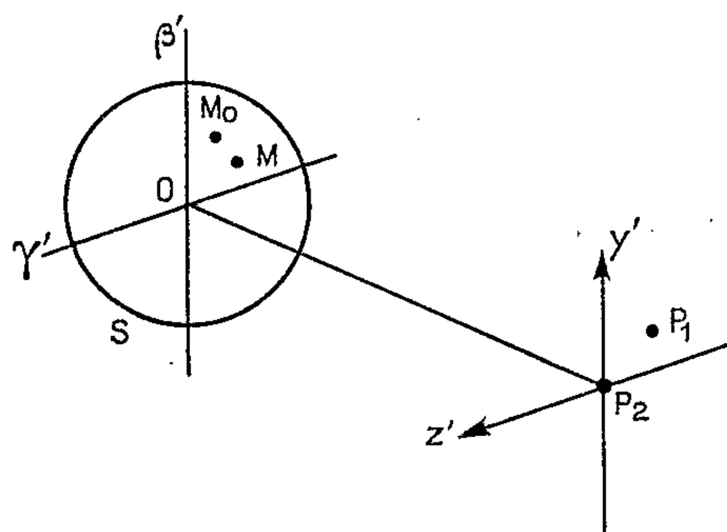


Fig. 1. — Degré de cohérence de 2 points P_1 et P_2 éclairés par la source S.

On fera les hypothèses suivantes :

1° la source admet un centre de symétrie O pris pour origine des axes $\beta'\gamma'$;

2° la source émet de la lumière quasi monochromatique et si la source n'est pas uniforme on admet que la répartition des intensités possède le même centre de symétrie O.

Pour simplifier, P_2 est confondu avec l'origine des axes $y'z'$.

Formons une image de S sur un récepteur R (cellule) au moyen d'un deuxième objectif L (*fig.* 3). Si le polariscope est entre polariseurs parallèles on peut montrer que le flux reçu par R est donné, à un facteur constant près, par l'expression

$$\mathcal{F} = 1 + \cos K(\beta'_0 y' + \gamma'_0 z') \frac{\iint_S I(\beta', \gamma')\, e^{iK(\beta' y' + \gamma' z')}\, d\beta'\, d\gamma'}{\iint_S I(\beta', \gamma')\, d\beta'\, d\gamma'}, \tag{1}$$

où β'_0, γ'_0 sont les coordonnées d'un point situé sur le maximum d'une frange brillante, $\beta'\gamma'$ les coordonnées d'un point quelconque de la source (ou de son image en prenant un grandissement égal à l'unité) et $I(\beta', \gamma')$ l'intensité de la source au point β', γ'. D'après la définition du degré de cohérence partielle $\gamma_{12}(0)$ en lumière quasi monochromatique, on a

$$\mathcal{F} = 1 + \cos K(\beta'_0 y' + \gamma'_0 z') \, |\gamma_{12}(0)|. \tag{2}$$

car dans l'expression (1) puisque la source S admet un centre de symétrie, l'intégrale portant sur l'exponentielle est réelle. Si λ est la longueur d'onde l'expression (2) suppose que $OP_1 - OP_2 \ll \lambda$.

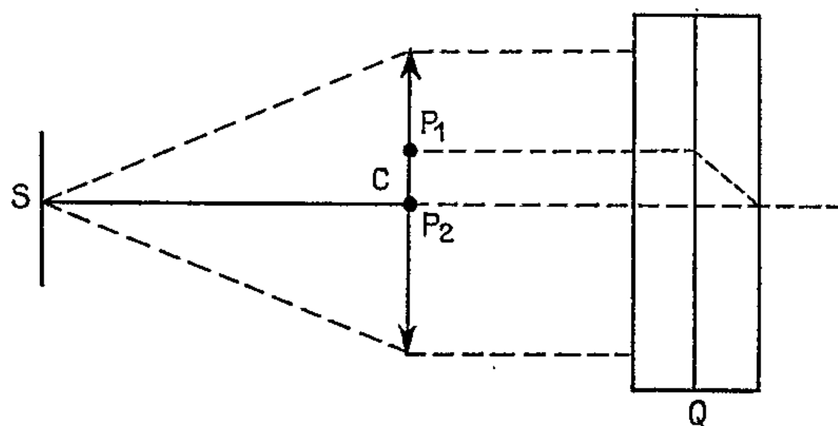


Fig. 2. — Utilisation d'un polariscope de Savart Q pour mesurer le degré de cohérence des 2 points P_1 et P_2.

Si $OP_1 - OP_2$ n'est pas négligeable devant la longueur d'onde, la phase se déduit immédiatement de la géométrie du système.

Faisons défiler les franges sur la source en changeant l'inclinaison du

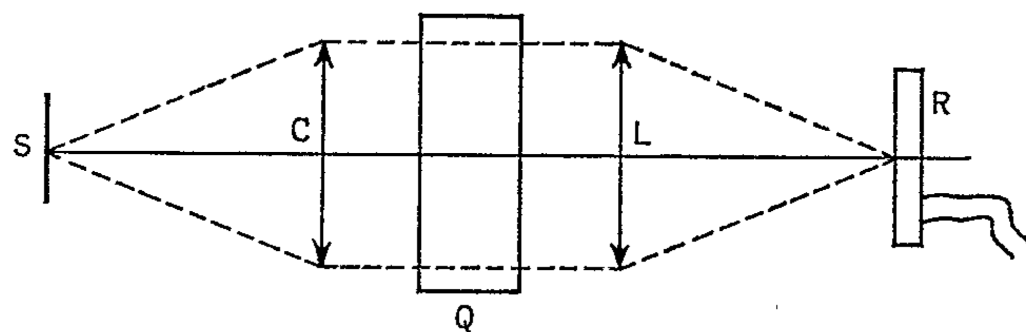


Fig. 3. — Montage pour la mesure du degré de cohérence.

polariscope. $\mathcal{F}$ passe par des valeurs maximales $\mathcal{F}_{max}$ et par des valeurs minimales $\mathcal{F}_{min}$ et l'on a, d'après (2) :

$$|\gamma_{12}(0)| = \frac{\mathcal{F}_{max} - \mathcal{F}_{min}}{\mathcal{F}_{max} + \mathcal{F}_{min}}, \tag{3}$$

les variations du courant produit par la cellule permettent de mesurer le degré de cohérence partielle.

La méthode s'applique lorsque la source n'admet pas de centre de symétrie et aussi dans le cas d'une source émettant un spectre large. On mesure alors la partie réelle et la partie imaginaire du degré de cohérence. On peut noter que le polariscope de Savart peut être remplacé par n'importe quel

système produisant des franges rectilignes, parallèles, équidistantes et dont la loi en intensité est du type $\mathrm{Cos}^2 x$.

On peut remarquer que si la source S devient petite par rapport à la tache de diffraction en intensité de l'objectif C, la méthode donne la transformée de Fourier de la tache de diffraction en intensité de l'objectif C.

Cette transformée est égale à la fonction d'autocorrélation de la répartition des amplitudes sur la pupille de C : c'est la fonction de transfert de l'objectif C.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(*Institut d'Optique,*
3, boulevard Pasteur, Paris, 15e.)

SPECTROMÉTRIE ATOMIQUE. — *Émission atomique infrarouge de l'argon, observée à l'aide d'un monochromateur à grilles.* Note (*) de M. **Jacques Séguier**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'émission atomique de A I a été observée entre 13 817 et 18 169 Å à l'aide d'un spectromètre à grilles type Girard. Une trentaine de nouvelles raies ont été décelées et la plupart classées.

Un grand nombre d'articles ont traité de l'émission atomique de l'argon dans le proche infrarouge, les principaux sont dus à Meggers et Humphreys [(1) à (4)]. Il a paru intéressant à l'auteur de reprendre des observations à l'aide d'un spectromètre à grilles en vue de connaître les possibilités de cet instrument.

Montage. — Source : lampe Philips en courant continu 0,9 A; filtre opaque aux radiations visibles; réseau : 300 traits/mm; grilles de pas : 1/10 mm; détecteur : cellule au sulfure de plomb refroidie par la neige carbonique. La modulation s'opère par vibration du miroir. Deux enregistrements ont été faits dans chaque sens : 1 cm papier représente 1 cm^{-1} et 25 s. Les longueurs d'onde ont été mesurées par interpolation; la linéarité de la vis semble satisfaisante; le déréglage peut modifier les intensités dans le rapport de 1 à 2.

Toutes les raies déjà observées ont été réobservées (ordre 2), sauf λ 13 992,8 et λ 13 866,9 Å (3) loin du miroitement et du domaine de la grille, et 15 229,9 Å non classée en (2) et très faible. Les deux composantes de la raie λ 17 888 Å ont été observées (séparation : 0,26 cm^{-1}); la résolution est donc supérieure à 21500. Le classement des nouvelles raies, faisant intervenir presque uniquement [comme en (2) et (3)], soit les niveaux $4f$ supérieurs, soit les niveaux $3d$ ou $5s$ inférieurs, paraît bien établi. Tous ces niveaux sont bas, sauf $4p_6$ douteux. De plus, toutes les raies observées en (1) dans l'infrarouge photographique de longueur d'onde supérieure à 11300 Å et les plus fortes de celles de longueur d'onde inférieure ont été réobservées (ordre 3), en particulier λ 11398,63 Å, une des plus faibles de ce domaine est apparue, montrant ainsi que l'intérêt du domaine photographique s'arrête nettement avant 11000 Å.

Aucun élément ne permet de penser que certaines raies soient d'origine instrumentale; celles non classées sont probablement dues à A I et non à A II ou à des impuretés, du fait des conditions d'excitation. Les résultats sont donnés sur le tableau ci-après.

Raies infrarouges de l'argon I *entre* 13 817 *et* 18 169 Å.

Longueur d'onde dans l'air observée (Å).	Intensité observée.	Nombre d'onde observé (cm⁻¹).	Nombre d'onde calculé.	Classement. Notation. Paschen.	Classement. Notation. Racah.
11 943,5......	500	8 370,47	8 370,57	$3d_5-4X_2$	$3d[1/2]_1-4f[1\ 1/2]_2$
11 944,24.....	75	8 369,96	8 370,25	$3d_5-4X_1$	$3d[1/2]_1-4f[1\ 1/2]_1$
14 254,73.....	7	7 013,30	7 013,54	$3s'''_1-4Z_2$	$3d'[2\ 1/2]_2-4f'[2\ 1/2]_2$
14 307,75.....	3	6 987,31	–	–	–
14 783,0......	2	6 762,68	6 762,61	$3d''_1-4X_2$	$3d[2\ 1/2]_2-4f[1\ 1/2]_2$
14 784,0......	5	6 762,22	6 762,29	$3d''_1-4X_1$	$3d[2\ 1/2]_2-4f[1\ 1/2]_1$
14 785,5......	4	6 761,53	6 761,52	$2s_5-4Y_2$	$5s[1\ 1/2]_2-4f[2\ 1/2]_2$
14 786,3......	20	6 761,17	6 761,26	$2s_5-4Y_1$	$5s[1\ 1/2]_2-4f[2\ 1/2]_3$
14 833,34.....	3	6 739,70	6 739,22	$2s_5-4V_2$	$5s[1\ 1/2]_2-4f[4\ 1/2]_4$
14 876,44.....	4	6 720,20	6 720,11	$2s_5-4X_2$	$5s[1\ 1/2]_2-4f[1\ 1/2]_2$
14 877,11.....	2	6 719,90	6 719,79	$2s_5-4X_1$	$5s[1\ 1/2]_2-4f[1\ 1/2]_1$
14 894,17.....	3	6 712,20	–	–	–
14 927,97.....	4	6 697,00	–	–	–
14 967,20.....	2	6 679,45	6 679,51	$2s_2-4Z_2$	$5s'[1/2]_1-4f'[2\ 1/2]_2$
14 974,71.....	2	6 676,10	6 676,18	$2p_9-3d_3$	$4p[2\ 1/2]_3-3d[1\ 1/2]_2$
15 031,38.....	9	6 650,93	–	–	–
15 077,76.....	23	6 630,47	6 629,64	$3s'''_1-4p_6$	$3d'[2\ 1/2]_2-6p[1\ 1/2]_2$
15 103,44.....	2	6 619,20	–	–	–
15 177,91.....	4	6 586,72	6 586,81	$2s_4-4Y_2$	$5s[1\ 1/2]_1-4f[2\ 1/2]_2$
15 245,13.....	4	6 557,68	–	–	–
15 274,38.....	4	6 545,12	6 545,08	$2s_4-4X_1$	$5s[1\ 1/2]_1-4f[1\ 1/2]_1$
15 446,85.....	4	6 472,04	6 472,05	$3d'_1-4X_2$	$3d[2\ 1/2]_3-4f[1\ 1/2]_2$
15 464,0......	3	6 464,87	6 465,50	$3s''_1-4p_6$	$3d[1\ 1/2]_2-6p[1\ 1/2]_2$
15 498,75.....	28	6 450,37	–	–	–
15 554,35.....	4	6 427,31	6 426,86	$2p_3-3d'_1$	$4p'[1\ 1/2]_2-3d[2\ 1/2]_3$
16 180,50.....	33	6 178,59	6 178,80	$2p_3-2s_5$	$4p'[1\ 1/2]_2-5s[1\ 1/2]_2$
16 291,20.....	6	6 136,60	6 136,30	$2p_3-3d''_1$	$4p'[1\ 1/2]_2-3d[2\ 1/2]_2$
16 549,85.....	33	6 040,70	6 040,91	$3d_2-4X_2$	$3d[1\ 1/2]_1-4f[1\ 1/2]_2$
16 551,05.....	4	6 040,26	6 040,59	$3d_2-4X_1$	$3d[1\ 1/2]_1-4f[1\ 1/2]_1$
17 402,0......	5	5 744,90	5 744,93	$3d_5-3p_5$	$3d[1/2]_1-5p[1/2]_0$
17 887,50.....	10	5 588,97	5 589,03	$3s'''_1-4Y_2$	$3d'[2\ 1/2]_2-4f[2\ 1/2]_2$
17 888,55.....	5	5 588,66	5 588,77	$3s''_1-4Y_1$	$3d'[2\ 1/2]_2-4f[2\ 1/2]_3$

Ces mesures ont permis d'obtenir de nouveaux résultats (tout en recourant à une source moins appropriée) et sans anomalies ([3]).

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) MEGGERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 14, 1935, p. 487.

([2]) C. HUMPHREYS et H. KOSTKOWSKI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 49, n° 2, 1952, p. 73.

([3]) C. HUMPHREYS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, n° 12, 1959, p. 1187.

([4]) C. HUMPHREYS, *J. Appl. Opt.*, 2, n° 11, 1963, p. 1155.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Diffusion de la lumière par des suspensions de noir de carbone.* Note (*) de MM. **Samuel Premilat** et **Paul Horn**, présentée par M. Alfred Kastler.

Nous montrons qu'il est possible d'utiliser la technique de la diffusion de la lumière pour étudier des suspensions, dans un liquide, de noir de carbone oxydé. Nous montrons que ces suspensions peuvent être fortement agrégées et nous déterminons la masse moléculaire moyenne des agrégats ainsi que leur dimension. Nous comparons les résultats de nos mesures avec ceux obtenus par microscopie électronique, viscosité et sédimentation.

H. Senftleben et E. Benedict ([1]) ont montré, en 1919, que la théorie de Mie ([2]) (diffusion de la lumière par des sphères absorbantes) peut s'appliquer à la diffusion de la lumière par des sphères de noir de carbone isolées de dimension comparable à celle de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ils utilisèrent l'indice complexe de réfraction du noir de carbone $\hat{n} = 1{,}96 - i0{,}66$ pour $\lambda = 5\,460$ Å déterminé par eux par des mesures de réflexion de la lumière ([3]). Nous prenons cette même valeur de $\hat{n}$ pour nos mesures.

Notre étude, elle, porte sur des suspensions dans un liquide de sphères de noir de carbone oxydé de petite dimension par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente, 50 à 200 Å de rayon selon les échantillons pour $\lambda = 5\,460$ Å. Cette condition particulière nous autorise à ne considérer que le premier terme dipolaire de la série de Mie ([4]) comme solution approchée du problème de diffusion de la lumière.

L'intensité diffusée selon une direction faisant un angle θ avec la direction d'incidence par N particules isolées, les unes des autres est alors

$$I(\theta) = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4} N a^6 \varepsilon_e^2 \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2\theta)\, e,$$

avec λ_0, la longueur d'onde dans le vide, et où a est le rayon des sphères de noir de carbone, ε_e la constante diélectrique du milieu où elles sont en suspension; $\hat{n}_r$ l'indice de réfraction complexe relatif du noir de carbone; e, l'éclairement produit par le faisceau incident sur un plan perpendiculaire à la direction de propagation.

Donc la répartition en intensité de la lumière diffusée devrait être symétrique par rapport à la direction perpendiculaire à celle du faisceau incident; le coefficient de dissymétrie $Z = I(45^\circ)/I(135^\circ)$ devrait être égal à 1.

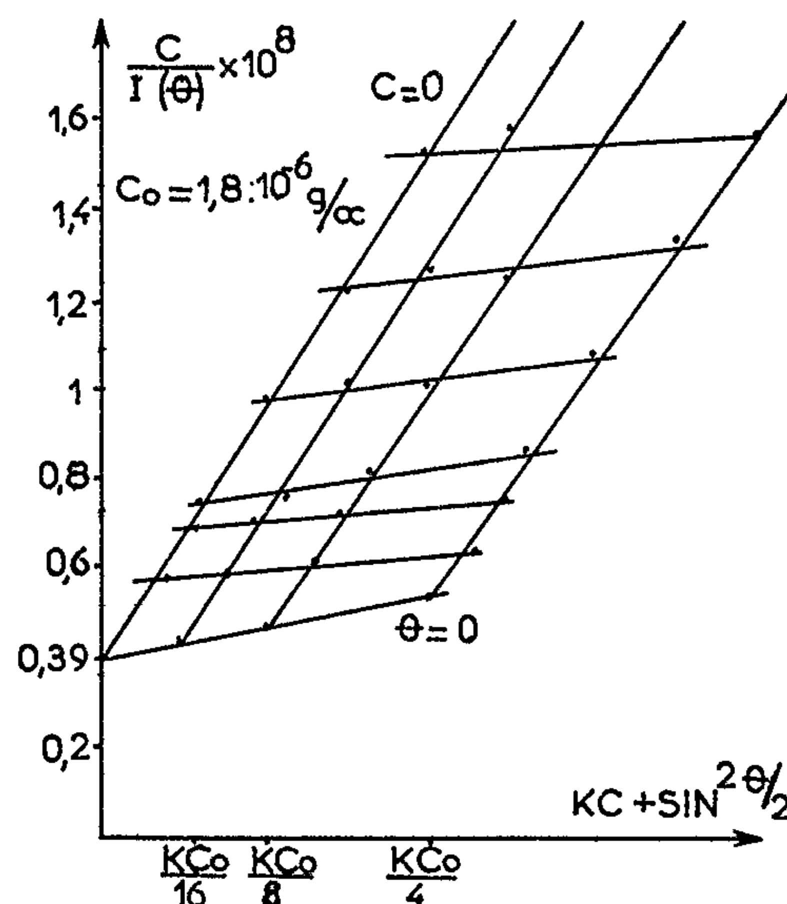
Or nos mesures, effectuées sur des suspensions de noir dont les sphères ont un rayon moyen d'une centaine d'angströms montrent une forte dissymétrie $Z \neq 3$. Nous imputons cette valeur élevée de Z à l'existence d'agrégats de sphères de noir de carbone, agrégats de dimension non négligeable par rapport à la longueur d'onde.

En effet, supposons les sphères distribuées en agrégats que nous admettons relativement monodispersés, c'est-à-dire que chaque agrégat comporte N sphères en moyenne et soit N_1 le nombre d'agrégats par unité de volume de la suspension.

Pour un angle de diffusion θ, l'intensité diffusée par les N_1 agrégats est alors ([5]) :

$$\text{(1)} \qquad I(\theta) = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4} N_1 N^2 a^6 \varepsilon_e^2 \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2\theta) P(\theta) c,$$

où $P(\theta) = I(\theta)/I(0)$ est une fonction d'interférence dont l'étude permettra de donner une idée sur la structure des agrégats.



Modifions l'expression de $I(\theta)$ de façon à y introduire des grandeurs directement mesurables.

Si v est le volume d'une sphère de noir de carbone, $N_1 N v = c/\rho_1$ est le volume spécifique partiel du noir dans la suspension, c étant la concentration et $\rho_1 = 1{,}86$ g/cm³, la masse volumique du noir de carbone.

D'autre part, $N_1 = (c/M)\, N_A$, où M est la masse moléculaire des agrégats et N_A le nombre d'Avogadro.

Nous obtenons ainsi

$$\text{(2)} \qquad I(\theta) = \frac{9\pi^2}{2\lambda_0^4} \frac{c}{\rho_1^2} \frac{M}{N_A} \varepsilon_e^2 \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2\theta) P(\theta) c.$$

Soit en extrapolant $I(\theta)$ pour θ et $c \to 0$.

$$K \left[\frac{c}{I(\theta)} \right]_{\substack{\theta \to 0 \\ c \to 0}} = \frac{1}{M} \qquad (K, = \text{Cte}).$$

On peut ainsi déterminer la masse moléculaire des agrégats.

Donc, pratiquement, nous opérons comme cela se fait classiquement avec la diffusion de la lumière par des solutions macromoléculaires.

La figure montre le diagramme de Zimm ([6]) obtenu avec une suspension de noir de carbone oxydé du type Elf ([7]) dans de l'eau. Nous obtenons $M = 0{,}98.10^9$ g.

Nous avons étudié la courbe $P(\theta)$ correspondante. Nous posons, comme pour les solutions macromoléculaires,

$$P(\theta) = 1 - \frac{h^2\bar{\rho}^2}{3}; \qquad h = \frac{4\pi}{\lambda_e}\sin\frac{\theta}{2}; \qquad \lambda_e = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon_e}},$$

et $\bar{\rho}^2$, carré moyen du rayon de giration des agrégats. Nous obtenons ainsi $\rho^2 = \lambda_e^2/14{,}75$.

De plus, la courbe de $P(\theta)\sin^2(\theta/2)$ en fonction de $(\sin\theta/2)$ montre une asymptote horizontale pour $\theta \to 180°$. Ceci permet de supposer une structure en chaîne gaussienne pour les agrégats de noir de carbone.

S'il en est bien ainsi et si chaque sphère constitue un élément de la chaîne, nous aurons : $N = 6\bar{\rho}^2/4\,a^2$.

En introduisant cette expression de N dans $I(\theta)$, (1) avec les valeurs déterminées de M et $\bar{\rho}^2$, nous obtenons une valeur pour a, soit $\sqrt{\bar{a}^2} = 123$ Å.

Or la microscopie électronique donne $\bar{a} = 106$ Å. L'accord est donc très satisfaisant.

Par ailleurs, nous avons utilisé la viscosité intrinsèque $[\eta]$ de cette même suspension donnée dans la thèse de C. Reitzer ([8]) du Laboratoire du Professeur Donnet, pour appliquer la relation de Flory et Fox ([9]) vérifiée par les solutions de macromolécules ayant une structure en chaîne de Gauss.

Soit

$$[\eta] = \Phi\,(6\bar{\rho}^2)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{M},$$

où Φ est une constante et $[\eta] = 0{,}072\ dl/g$, $\bar{\rho}^2$ ayant la valeur déterminée par diffusion de la lumière. Nous en déduisons $M = 0{,}72.10^9$ g.

Des mesures de vitesse de sédimentation, bien que peu précises, donnent en utilisant le rayon de giration déterminé par diffusion de la lumière, $M = 0{,}86.10^9$ g. Ces deux derniers résultats sont en bon accord avec les mesures de diffusion de la lumière.

Des mesures identiques, effectuées sur d'autres échantillons de noir de carbone, ont permis de constater une modification de structure en fonction des solvants utilisés.

Nous avons montré que l'absorption de lumière, aussi bien par les suspensions de très faible concentration que nous utilisons, qu'au sein

même d'un agrégat, est tout à fait négligeable. En effet, si toutes les sphères de noir en suspension diffusent, il faut que

$$N_1 N = \frac{C}{M} N_A \frac{6\bar{\rho}^2}{4a^2} = \frac{c}{\rho_1 \frac{4}{3} \pi a^3}, \qquad \text{soit} \quad M = 2\pi a \rho_1 N_A \bar{\rho}^2,$$

ce que nous vérifions effectivement.

Nous pensons avoir montré qu'il est possible d'appliquer, moyennant certaines modifications, la théorie de la diffusion de la lumière par des solutions, à certaines suspensions de noir de carbone oxydé. Il ressort de cette étude que ces suspensions peuvent être fortement agrégées. Nous déterminons par notre méthode la masse moléculaire moyenne de ces agrégats ainsi que leur dimension. Il paraît ainsi possible de déterminer des propriétés de surface de particules de noir de carbone ainsi que l'influence du milieu où elles se trouvent en suspension, sur ces propriétés.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) H. SENFTELEBEN et E. BENEDICT, *Ann. Phys.*, 60, 1919, p. 297.

(2) G. MIE, *Ann. Phys.*, 25, 1908, p. 377.

(3) H. SENFTELEBEN et E. BENEDICT, *Ann. Phys.*, 54, 1917, p. 65.

(4) M. BORN, *Optik*, J. Springer, Berlin, 1933.

(5) K. A. STACEY, *Light Scattering in Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1956; H. C. VAN DER HULST, *Light Scattering by Small Particles*, J. Wiley and Sons, New York, 1957.

(6) B. H. ZIMM, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 1099.

(7) M. J. B. Donnet de l'École supérieure de Chimie de Mulhouse nous a fourni les échantillons de noir de carbone.

(8) C. REITZER, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1960.

(9) C. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, J. Wiley and Sons, New York, 1961.

(*Laboratoire de Biophysique de l'Institut de Physique,*
2, rue de la Craffe, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la fluorescence retardée du pyrène en solution et à l'état cristallin.* Note (*) de MM. **François Dupuy** et **Yvan Rousset**, transmise par M. Auguste Rousset.

Étude de la fluorescence retardée du pyrène en solution rigide (vitreuse et cristallisée), en solution fluide et à l'état cristallin. On admet qu'après annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet, l'une d'elles est portée dans l'état singulet excité. Avec le pyrène, on observe dans certains cas la fluorescence retardée de l'excimère; ce phénomène nous a permis de préciser le mécanisme de la fluorescence retardée.

La fluorescence retardée des solutions a pour origine l'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet de plus basse énergie. Avec la plupart des carbures étudiés qu'il s'agisse de solutions fluides, vitreuses ou cristallisées [(1), (2), (3)], le schéma



$$(a) \qquad A_{III} + A_{III} \rightarrow A_I + A \quad \text{et} \quad A_I \rightarrow A + h\nu$$

rend bien compte des propriétés de la fluorescence retardée.

Avec les solutions de pyrène à température ordinaire, Parker et Hatchard (4) ont observé à la fois les émissions retardées du monomère (390 mμ) et du dimère (480 mμ). Pour rendre compte du rôle joué par l'excimère dans la fluorescence des solutions concentrées (5), ces auteurs ont envisagé un schéma plus général avec



$$(b) \qquad A_{III} + A_{III} \rightarrow X^*,$$

où X^* est un dimère excité possédant un excès d'énergie vibrationnelle. Une fois dissipé cet excédent d'énergie, suivant que l'excimère est stable ou se dissocie, on obtient la fluorescence retardée de l'excimère ou du monomère.

Nous avons étendu l'étude de la fluorescence retardée du pyrène à d'autres domaines de température, en variant les solvants (alcool ou carbures) pour vérifier si l'hypothèse d'une forme transitoire, à savoir un dimère excité dans un état d'énergie élevée, est nécessaire pour expliquer le mécanisme de la fluorescence retardée.

Solutions alcooliques, vitreuses et fluides. — Avec des solutions alcooliques à la température de l'azote liquide (— 196°C), on observe une fluorescence retardée verte de très faible intensité et de même composition spectrale que la fluorescence directe due au dimère. A —196°C, c'est seulement dans les rares molécules de dimères préexistant dans la solution que l'annihilation des deux triplets peut être observée; c'est pourquoi la fluorescence retardée est verte, spécifique du dimère et de faible intensité.

Quand la température augmente, une faible fluorescence retardée violette due au monomère apparaît et son intensité augmente rapidement à partir de —180°C pour atteindre le maximum vers —140°C. A cette

température son intensité est environ 50 fois celle obtenue à — 180°C. Ce phénomène a déjà été observé avec d'autres carbures : 3.4-benzopyrène ([2]), phénanthrène, naphtalène, chrysène ([3]).

Jusqu'à — 140°C les solutions sont parfaitement rigides et aucune diffusion des molécules d'oxygène et des molécules de soluté ne se produit: qu'il s'agisse du pyrène ou de tout autre carbure, on ne peut envisager la formation d'excimères par rencontre d'une molécule excitée et d'une molécule dans l'état fondamental.

Quand la température s'élève, l'augmentation d'intensité de la fluorescence retardée du monomère s'explique si une énergie d'activation empruntée à l'énergie d'agitation thermique du solvant, intervient pour provoquer l'annihilation des triplets de deux molécules suffisamment rapprochées ([2]). Les courbes log I en fonction de 1/T (I, intensité de la fluorescence retardée; T, température absolue) sont sensiblement rectilignes et conduisent à une énergie d'activation de 400 cm^{-1} pour le chrysène alors que Muel avait trouvé 345 cm^{-1} dans le cas du benzopyrène.

A partir de —140°C, mais seulement avec des solutions soigneusement dégazées, la fluorescence retardée verte du dimère augmente alors que la fluorescence violette du monomère diminue. Les intensités de ces deux émissions sont égales vers —100°C; elles diminuent ensuite tout en restant comparables quand la température s'élève jusqu'à 15°C. A 25°C et au-dessus, l'émission violette a disparu alors que l'émission verte ne varie sensiblement plus. Parker et Hatchard signalent l'existence simultanée des deux émissions à 25°C, mais la fluorescence bleue étant environ 20 fois plus faible que la fluorescence verte, nous expliquons ainsi son absence sur nos clichés.

A partir de —140°C, la diffusion permet la rencontre de deux molécules dans l'état triplet et lorsque l'annihilation se produit, ce même couple de molécules, l'une dans l'état excité A_1, l'autre dans l'état fondamental A, peut former alors un excimère dont la fluorescence retardée est verte. Si au contraire les deux molécules A_1 et A se séparent, on observe la fluorescence retardée bleue du monomère.

Le schéma (*a*) suffit pour expliquer les deux fluorescences retardées; pour l'émission verte, il suffit d'ajouter qu'un excimère est formé par l'union des molécules A_1 et A après annihilation des triplets. Au fur et à mesure que la solution devient plus fluide, les rencontres de deux molécules dans l'état triplet (et donc l'annihilation des triplets) sont plus fréquentes. Mais sous la violence des chocs, après l'annihilation, la probabilité d'une séparation des molécules A_1 et A augmente également. On s'explique ainsi le maximum de la fluorescence retardée verte vers — 90°C.

Solutions cristallisées. — On peut admettre que lors de la cristallisation d'une solution étendue, les molécules de pyrène sont isolées dans le réseau cristallin du solvant, c'est pourquoi la fluorescence directe est celle du monomère [([6]), ([7]), ([8])]. Avec l'heptane-*n*, qui est le meilleur solvant tant

du point de vue de la finesse des bandes que de leur intensité, la bande 0,0 est en 26 800 cm^{-1}.

On n'observe pas de fluorescence retardée quoique la forte intensité de la phosphorescence (transition $T \rightarrow S$) laisse prévoir que la conversion $S^* \rightarrow T$ amène de nombreuses molécules dans l'état T; mais avec ces molécules isolées dans un milieu parfaitement rigide, en l'absence de transfert $T \rightarrow T$, l'annihilation de deux triplets n'est pas possible.

Si l'on utilise le cyclohexane comme solvant, à la température de l'azote liquide, on obtient une fluorescence directe verte très intense, constituée par la bande large caractéristique du dimère. On observe également, mais avec une très faible intensité, une émission violette formée de bandes fines, caractéristique du monomère. En utilisant un phosphoroscope on obtient d'une part, un spectre de phosphorescence $T \rightarrow S$, formé de bandes fines, mais d'intensité beaucoup plus faible que celui obtenu avec les solutions cristallisées d'heptane-*n* et, d'autre part, une fluorescence retardée verte, donc caractéristique du dimère.

En solution cyclohexanique, Ferguson ([9]) n'obtient pratiquement en fluorescence directe que l'émission verte caractéristique du dimère dès que la concentration atteint 10^{-4} M. Cet auteur en conclut que dans le cas spécial du cyclohexane, les molécules de pyrène placées dans des sites adjacents ont tendance à s'orienter parallèlement, ce qui faciliterait la formation d'excimères.

Dans les mêmes conditions, nous avons obtenu à 77°K une fluorescence directe et une fluorescence retardée caractéristique du dimère, mais la faiblesse de l'émission $T \rightarrow S$, prouve que peu de molécules de pyrène sont restées isolées dans le solvant comme dans le cas de l'heptane normal : ces fluorescences vertes (directe et retardée) sont liées à la présence de cristallites de pyrène. Cette formation de cristallites de soluté à —196°C est plus courante avec le cyclohexane, qui est très fluide lorsqu'il cristallise à 5°C, qu'avec les carbures paraffiniques qui sont visqueux lorsqu'ils cristallisent aux environs de —100°C.

Pyrène cristallisé. — Nous avons étudié la luminescence à 77°K d'un cristal de pyrène. Aux nœuds du réseau cristallin, on trouve toujours deux molécules très rapprochées dont les plans sont parallèles; on doit s'attendre à la formation d'un excimère chaque fois qu'une molécule du couple sera portée dans l'état singulet excité. On explique ainsi qu'en fluorescence directe on obtienne la bande non structurée, caractéristique du dimère avec son maximum en 20 700 cm^{-1}.

A travers le phosphoroscope, on obtient uniquement la fluorescence retardée verte caractéristique du dimère. On vérifie que l'émission $T \rightarrow S$, caractéristique de la molécule, ne paraît pas dans l'émission du cristal pur.

Cette fluorescence retardée s'explique par l'annihilation des triplets de deux molécules voisines, comme dans le cas des solutions vitreuses, mais ici l'exciton singulet étant piégé par formation d'excimères, c'est par la

migration de l'exciton triplet qu'il faut expliquer la présence simultanée de deux états triplets dans un couple de molécules du pyrène cristallisé.

Il suffit donc avec un cristal de pyrène qu'un faible nombre de molécules soit porté dans l'état triplet pour que, les transferts facilitant l'annihilation, on observe la fluorescence retardée du dimère. Ce résultat peut être obtenu par absorption des radiations de la bande interdite T ← S dont on peut prévoir le domaine spectral en prenant l'image dans un miroir de la bande de phosphorescence T → S. Effectivement en limitant l'excitation aux raies visibles d'un arc au mercure SP 500, grâce à un phosphoroscope puissant [10] et à un spectrographe extra-lumineux [[11], [12]] nous avons obtenu avec des poses de l'ordre de la minute un bon spectre de la fluorescence retardée verte du dimère. L'excitation de la fluorescence retardée par les radiations de la bande interdite a déjà été obtenue avec d'autres cristaux aromatiques purs [[13], [14]] ou dopés [15]; mais dans tous ces cas cette fluorescence retardée était, comme la fluorescence directe, caractéristique de la molécule et jamais du dimère.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) C. A. Parker et C. G. Hatchard, *Proc. Roy. Soc.*, A, 269, 1962, p. 574.
(2) B. Muel, *Thèse*, Paris, 1962.
(3) F. Dupuy, *Thèse 3e Cycle*, Bordeaux, 1964.
(4) C. A. Parker et C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 284.
(5) L'énergie de liaison de l'excimère du pyrène est beaucoup plus importante que celle des autres carbures (Birks et Aladekomo, *Spectrochimica Acta*, 20, 1964, p. 15).
(6) Shpolsky et Guirdjiaouskaitie, *Opt. et Spectroscopy*, 4, 1958, p. 620.
(7) L. A. Klimova, *Opt. et Spectroscopy*, 15, 1963, p. 344.
(8) L. Pesteil, R. Troisplis et P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1294.
(9) J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 306.
(10) R. Lochet et A. Rousset, *J. Phys.*, 25, 1960, p. 102 S.
(11) R. Lochet et J. Clastre, *Revue d'Optique*, 29, 1950, p. 273.
(12) R. Lochet et Y. Rousset, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 286.
(13) W. L. Peticolas, J. P. Goldsborough et K. E. Rieckhoff, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 43; W. L. Peticolas et K. E. Rieckhoff, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1347.
(14) S. Singh et B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2032.
(15) Y. Rousset, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6834.

*(Laboratoire d'Optique moléculaire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Réflexion et transmission dans l'infrarouge de la zircone monoclinique.* Note (*) de MM. **Bernard Piriou** et **Jean Tsakiris**, présentée par M. Jean Lecomte.

Sur des monocristaux de zircone monoclinique artificiels nous avons mesuré le facteur de réflexion et la transmission dans l'infrarouge (360 à 10 000 cm⁻¹). Dans la bande des rayons restants, sept fréquences caractéristiques sont mises en évidence. La réflexion diffuse d'un fritté est interprétée d'après les résultats relatifs au monocristal.

Les monocristaux ont été préparés au Laboratoire par Mme A. M. Anthony et M. Vutien [1], qui ont utilisé la méthode des sels fondus dans un bain de fluorure de plomb. Les mesures sont effectuées à la température ambiante, sur les plus grandes faces (100), brutes de croissance, traitées successivement à l'acide nitrique bouillant, l'eau et l'alcool.

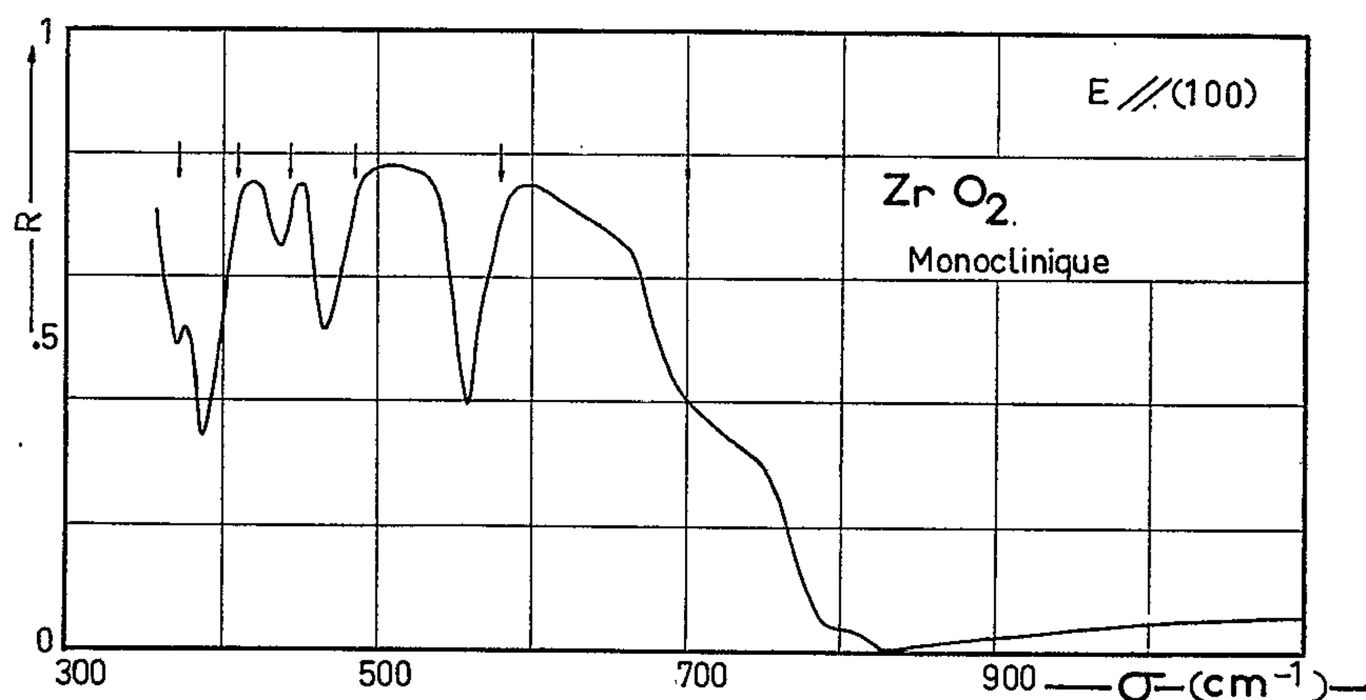


Fig. 1.

Facteur de réflexion. — Pour les mesures de réflexion, la fente d'entrée du monochromateur est diaphragmée, de manière à couvrir au maximum une surface de 2×2 mm², légèrement inférieure aux dimensions des cristaux étudiés.

La courbe du facteur de réflexion au voisinage de l'incidence normale (*fig.* 1) présente de nombreuses bandes de vibration du réseau. D'après la théorie classique de la dispersion, les maximums du facteur de réflexion sont atteints, pour des fréquences légèrement supérieures aux fréquences propres [2], ce qui nous permet de leur attribuer, à $\pm$ 10 cm⁻¹, les valeurs suivantes : 375; 410; 445; 485; 580; 700 et 790 cm⁻¹.

Nos mesures, faites en lumière naturelle, normalement à une face (100), ne nous permettent pas d'affecter ces différents modes de vibrations optiques transversaux aux orientations cristallines qui leur correspondent. Des mesures de transmissions réalisées sur des poudres [3] fournissent des bandes d'absorption moins bien résolues, mais dont les fréquences s'accordent bien avec les nôtres.

Coefficient d'absorption. — Un cristal mince (épaisseur : 0,48 ± 0,01 mm), placé contre la fente d'entrée du monochromateur permet d'étudier la transmission dans le domaine de longueur d'onde de 1 à 10 μ (*fig.* 2).

Si l'on néglige les phénomènes d'interférences, l'épaisseur du cristal

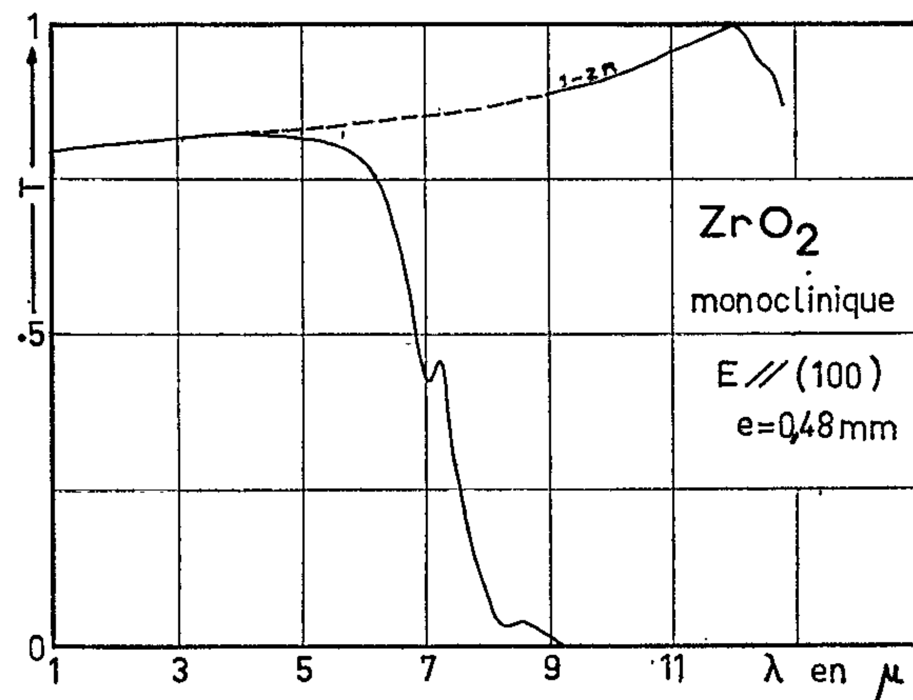


Fig. 2.

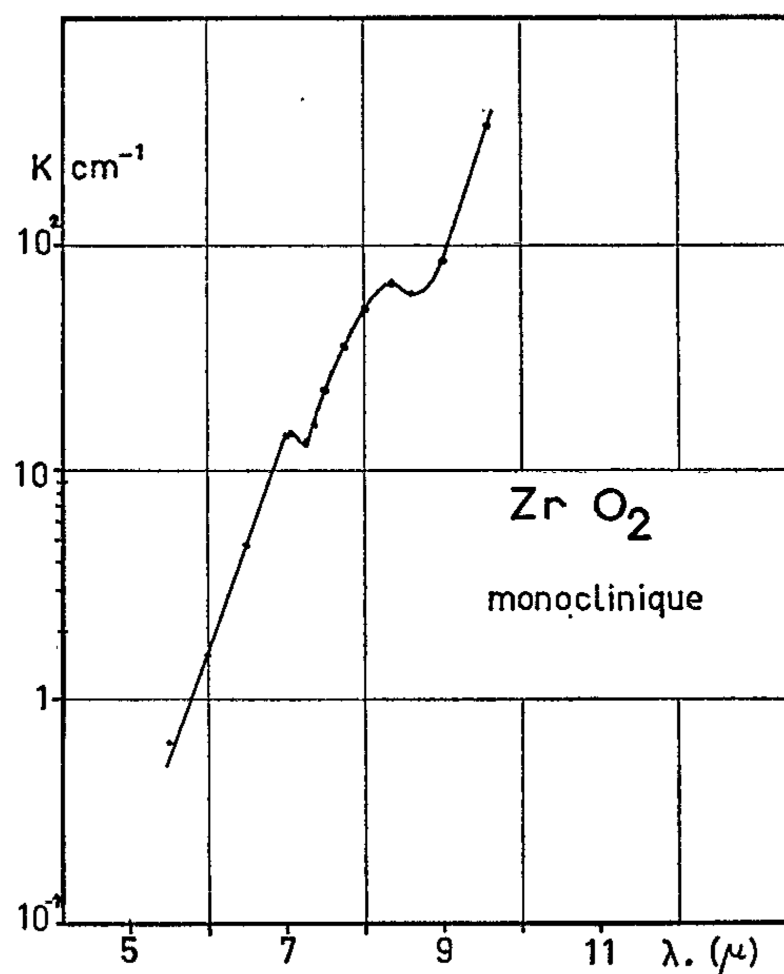


Fig. 3.

étant grande devant la longueur d'onde, la transmission T s'exprime par

$$T = (1 - R)^2 \frac{e^{-Ke}}{1 - R^2 e^{-2Ke}},$$

où R est le facteur de réflexion, *e* l'épaisseur de la lame et K le coefficient d'absorption.

Dans ce domaine de longueur d'onde, le carré du facteur de réflexion étant faible, nous pouvons, avec une erreur inférieure à 1 %, simplifier la

formule précédente et déduire le coefficient d'absorption de la relation

$$K = \frac{1}{e} \mathrm{Log}_e \frac{1 - 2R}{T}.$$

Sur la figure 2, nous avons ajouté la courbe $(1-2R) = f(\lambda)$, ce qui nous a permis de calculer, en chaque point, le coefficient d'absorption K, présenté sur la figure 3.

Réflexion diffuse. — Nous avons étudié le facteur de réflexion diffuse d'une plaquette de zircone monoclinique frittée ([4]). Ces mesures (*fig.* 4) ont été effectuées à la température ambiante, avant et juste après un recuit de 24 h à 800°C. Ce traitement atténue la bande située vers 3 μ qu'on peut attribuer à une hydratation de la surface des grains.

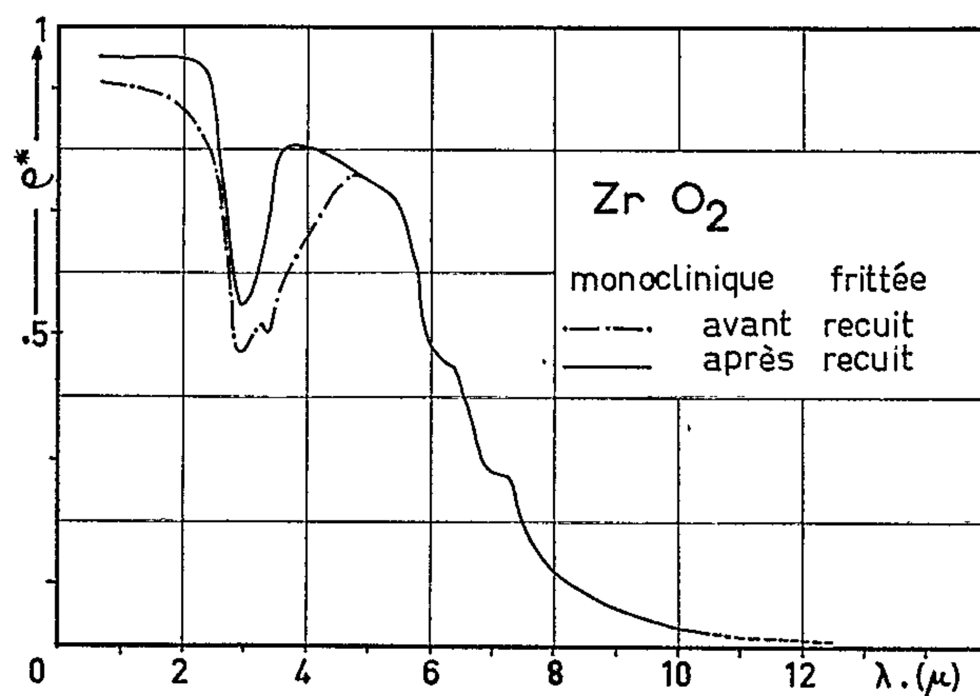


Fig. 4.

Comme l'a montré F. Cabannes ([5]), sur les oxydes blancs, la chute du facteur de réflexion diffuse a lieu lorsque le nombre n de réflexions internes, avant absorption de la lumière, diminue d'environ 2 000 à 20. La faible grosseur des grains de l'échantillon ($d \sim 10$ μ) nous conduit à une variation du coefficient d'absorption ($K = 1/nd$) de 0,5 à 50 cm^{-1}. D'après la courbe $K = f(\lambda)$ (*fig.* 3), la chute du facteur ρ^* est prévisible dans le domaine spectral 5,5 à 8 μ, ce qui est bien vérifié expérimentalement (*fig.* 4).

Les dimensions réduites des monocristaux ne nous ont pas permis de résoudre la bande des rayons restants en dessous de 360 cm^{-1}. Nous pouvons toutefois définir sept fréquences de résonance et déterminer le coefficient d'absorption dans le domaine où sa variation conditionne le facteur de réflexion diffuse de poudres frittées.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) A. M. ANTHONY et L. VUTIEN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1383.

(2) C. HASS, *Vibration spectra of crystal*, Gravenhage, 1956.

(3) N. T. MC DEVITT et W. L. BAUN, *J. Amer. Cer. Soc.*, 47, 1964, p. 622-624.

(4) Cette plaquette a été réalisée par A. Guillot au Laboratoire des Échanges thermiques, par frittage à basse température.

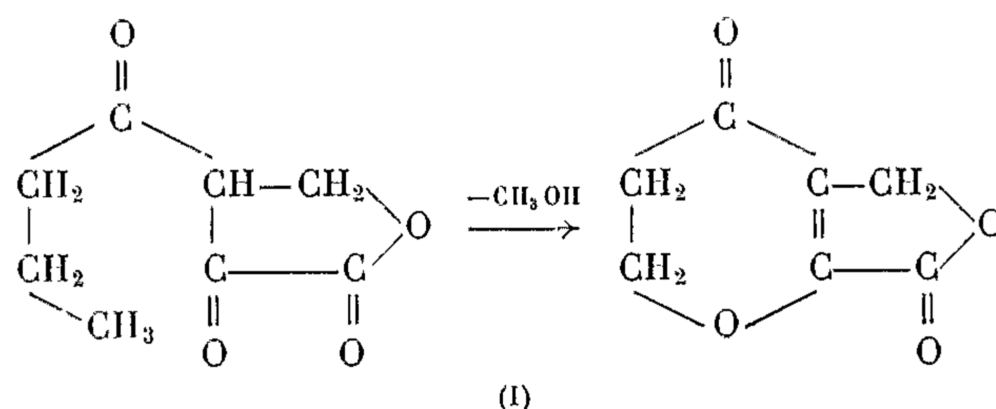
(5) F. CABANNES, *Colloque inter. Prop. Méc. et Phys. Chim. des réfractaires à haute température*, juin 1965.

(*Laboratoire des Échanges thermiques,*
C. N. R. S., 1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Étude des spectres infrarouges d'un isomère de la patuline et de quelques homologues.* Note (*) de MM. **François Lalau-Keraly**, **Pierre Nivière**, **Jacques Couquelet** et **Pierre Tronche**, présentée par M. Jean Lecomte.

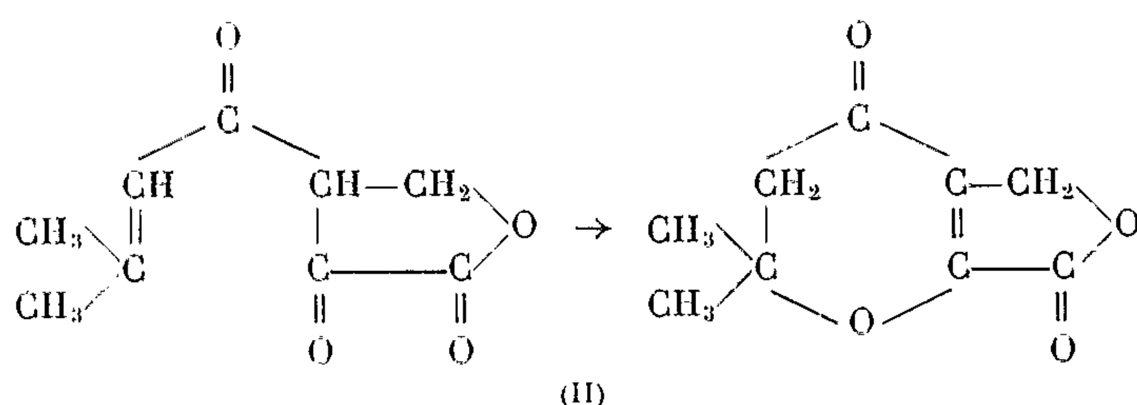
L'interprétation des spectres infrarouges de l'isopatuline et de ses homologues diméthylé, triméthylé, isobutylé et tertiobutylé montrent que ces produits de synthèse se trouvent sous la forme γ-pyronique. Les butanolides servant à leur préparation se trouvent tantôt sous la forme cétonique, tantôt sous la forme énolique.

L'isomère de la patuline (dihydro-5,6 γ-pyrone butanolide-2,3), décrit par Puetzer ([1]), a été préparé par cyclisation γ-pyronique du (méthoxy-3′ propanoyl)-3 butane-one-2 olide consécutive à l'élimination d'une molécule de méthanol.



(I)

La formation des homologues alcoylés en position 6, à partir des butanolides correspondants suit un processus différent : il y a ouverture de double liaison et migration d'hydrogène.

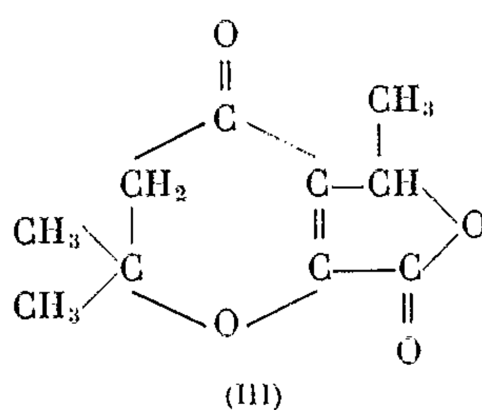


(II)

L'isopatuline et quatre homologues alcoylés ont été préparés :

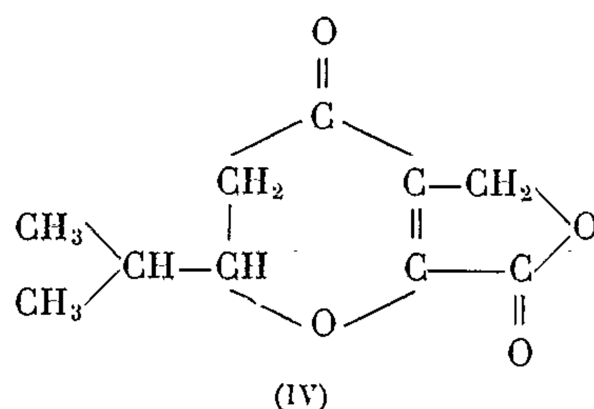
— le dihydro-5,6 diméthyl-6,6 γ-pyrone butanolide-2,3 (II);

— le dihydro-5,6 diméthyl-6,6 γ-pyrone méthylbutanolide-2,3 (III) :



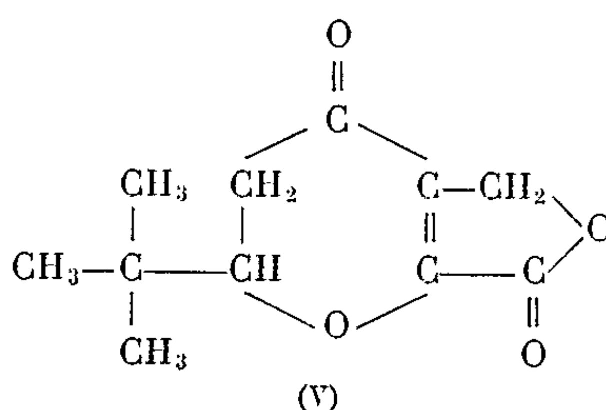
(III)

— le dihydro-5,6 isopropyl-6 γ-pyrone butanolide-2,3 (IV) :



(IV)

— le dihydro-5,6 tertiobutyl-6 γ-pyrone butanolide-2,3 (V) :



(V)

Tous ces composés sont des solides cristallisés. Leurs spectres infrarouges ont été obtenus par deux techniques différentes : entre 4 000 et 2 000 cm^{-1}, par mise en suspension de la substance dans l'hexachlorobutadiène de façon à étudier spécialement la région des vibrations de valence ν(OH); entre 2 000 et 600 cm^{-1}, par pastillage au bromure de potassium.

L'enregistrement a été fait sur un appareil Perkin-Elmer de type 421 à deux réseaux, linéaire en nombres d'ondes.

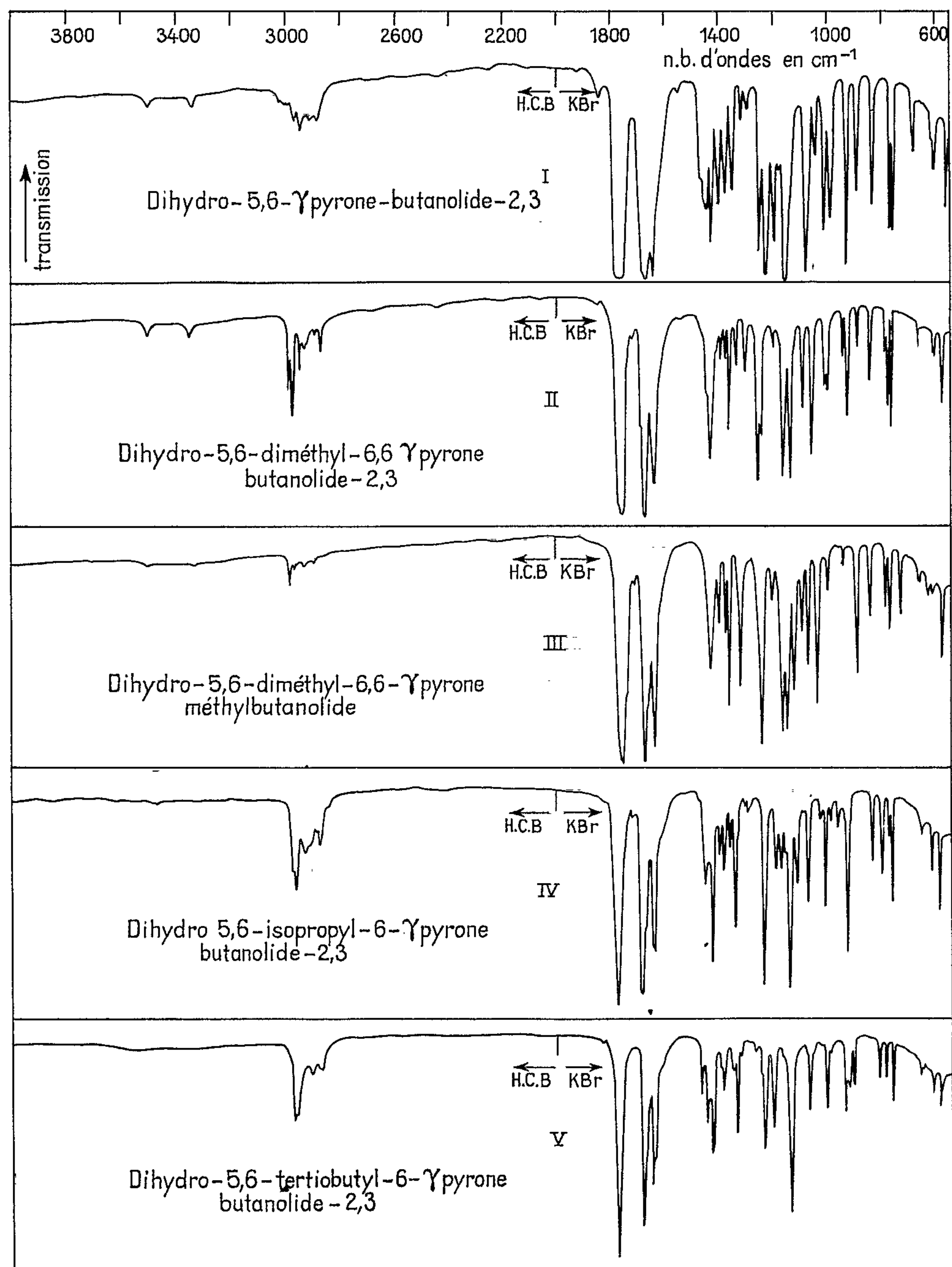
Le début des spectres (4 000 à 2 000 cm^{-1}) a permis de lever le doute sur l'existence possible d'une forme énolique pour ces différents composés; en effet aucun des spectres ne présente de pic de vibration de valence ν(OH).

Dans la région de 1800 à 1600 cm^{-1}, le spectre de l'isopatuline présente à 1760 cm^{-1} un pic intense correspondant à la vibration ν(C=O) du cycle lactonique; cette bande se retrouve pour les homologues (II), (III), (IV) et (V), respectivement à 1760, 1755, 1770 et 1770 cm^{-1}.

Le second pic d'absorption qui apparaît dans la même région à 1680 cm^{-1}, est commun à tous les spectres étudiés; il confirme qu'on se trouve en présence de composés ayant un groupement carbonyle faisant partie d'un cycle γ-pyronique.

Le pic aigu, situé à 1640 cm^{-1}, commun également à tous les spectres, correspond à la vibration ν(C=C) de la double liaison du cycle γ-pyronique.

La détermination de la bande de vibration ν(C—O—C) du cycle γ-lactone présente certaines difficultés; cependant, par comparaison de ces spectres avec les spectres de la butyrolactone et de ses homologues, il semble qu'on puisse attribuer à cette vibration le pic se trouvant à 1160 cm^{-1} pour l'isopatuline et respectivement à 1140, 1150, 1150 et 1150 cm^{-1}



pour les homologues (II), (III), (IV) et (V). Cette vibration a lieu à une fréquence plus basse que la fréquence normale attendue, par suite de la tension existant dans le cycle pentagonal γ-lactonique. Dans le cycle γ-pyronique cette vibration apparaît à 1250 cm^{-1} pour le spectre du composé (I), 1260 cm^{-1} pour le composé (II), 1245 cm^{-1} pour les composés (III), (IV) et (V).

Il est intéressant de noter que le spectre du butanolide correspondant à l'isopatuline ne présente, dans la région de 1800 à 1500 cm^{-1}, que deux pics de vibration du type $\nu(C=O)$ situés respectivement à 1760 et 1660 cm^{-1}, à l'exclusion de toute autre bande de vibration dans cette région. Ceci semblerait indiquer que ce composé ne comporte pas de double liaison du type $\nu(C=C)$ et que, par conséquent, il ne se trouve pas sous forme énolique, contrairement aux autres butanolides étudiés qui présentent les deux bandes d'absorption caractéristiques de la fonction énol : $\nu(C=C)$ et $\nu(OH)$.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) B. Puetzer, C. H. Nield et R. H. Barry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 832.

(2) J. Couquelet, P. Tronche, P. Nivière et G. Andraud, Société de Pharmacie de Montpellier, réunion des Sociétés de Pharmacie du Sud de la Loire, novembre 1963.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales,*
29, *avenue de la Division Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine*
et *Laboratoire de Pharmacie chimique*
de la Faculté de Médecine et Pharmacie,
boulevard Gergovia, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse de la structure de rotation de plusieurs bandes du système* $D \rightarrow X^2\Pi$ *de la molécule* AsO. Note (*) de MM. **Jean d'Incan** et **Jean-Pierre Goure**, présentée par M. Georges Déjardin.

L'étude de la structure de rotation de plusieurs bandes du système $D \rightarrow X$ de la molécule AsO a permis d'attribuer ces bandes à une transition $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ et de déterminer les constantes de l'état supérieur.

Le spectre connu de la molécule AsO comprend essentiellement six systèmes de bandes électroniques correspondant à des transitions aboutissant toutes au niveau fondamental $X^2\Pi$ [(1), (2), (3)]. La structure de rotation de la bande (0,0) du système $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ a été analysée par Klynning (4).

On a étudié la structure de rotation de plusieurs bandes du système $D \rightarrow X^2\Pi$, excitées en faisant agir un champ électromagnétique de haute fréquence (27 MHz) sur un mélange de vapeur d'arsenic et de néon avec de l'oxygène en proportion extrêmement faible (le tube dans lequel se trouve de l'arsenic solide est porté à 280°C). Les spectres ont été photographiés sur des films Kodak SWR, la dispersion étant de 2,73 Å/mm.

Les bandes sont dégradées vers les grandes longueurs d'onde et sont constituées par deux sous-bandes dont les arêtes sont distantes de 1025 cm^{-1}. Comme cet écart correspond exactement au dédoublement de spin de l'état $X^2\Pi$, l'état supérieur de la transition relève du cas *b* de Hund. On a analysé les bandes (0,0), (0,1), (1,0), (1,1), (2,0) et (2,3) du « sous-système » dont les longueurs d'onde sont les plus courtes et qui résulte de la transition $D \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$. Leur intensité prédomine sur celle des sous-bandes $D \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$, parmi lesquelles on n'a pu étudier que la sous-bande (0,1). On est parvenu à classer en une, deux ou trois séries les composantes de rotation des sous-bandes les plus intenses. La différence $B'' - B'$ a été déterminée, pour chacune de celles-ci, par un procédé graphique dérivant de la méthode proposée par Ruamps (5). En tenant compte des données de Klynning relatives à l'état fondamental, des valeurs approchées des constantes de rotation de l'état supérieur ont été déduites des résultats expérimentaux.

Le niveau fondamental de la molécule AsO étant un état $^2\Pi$, le niveau supérieur doit être un état $^2\Sigma$, $^2\Pi$ ou $^2\Delta$. A l'aide des formules Hill et Van Vleck (6), appliquées au cas *b* pour l'état supérieur et au cas *a* pour l'état fondamental, on peut établir les relations donnant, dans les différentes hypothèses, les nombres d'ondes des composantes de rotation des branches en fonction du nombre quantique J. Avec des sous-bandes formées de deux séries de raies intenses distinctes, il est impossible de classer celles-ci en branches P et R, ce qui élimine l'hypothèse d'une transition $^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$.

Par contre, dans certaines bandes de la transition $D \to {}^2\Pi_{1/2}$, on peut identifier, à l'aide des relations mentionnées précédemment, les branches ${}^RQ_{21}$, R_{11}, Q_{11}, ${}^QP_{21}$ et P_{11}. Une arête susceptible d'être attribuée au « retour » de la branche ${}^SR_{21}$ apparaît très faiblement. D'autre part, l'étude de la bande (0,1) a permis de déterminer la constante de couplage de spin de l'état supérieur. La valeur obtenue à partir des données de Klynning est nulle (à l'incertitude expérimentale près, qui est de 0,2 cm^{-1}). Il semble donc tout à fait logique d'admettre que l'état supérieur est un état ${}^2\Sigma$. On constate, en outre, que la répartition des intensités dans les

TABLEAU I.

v', v''.	ν_0 (cm^{-1}) $({}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{\frac{1}{2}})$.	ν_0 (cm^{-1}) $({}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{\frac{3}{2}})$.	v', v''.	ν_0 (cm^{-1}) $({}^2\Sigma \to {}^2\Pi_{\frac{1}{2}})$.
0,0........	38 624,7	–	2,0........	39 829,4
0,1........	37 667,2	36 641,9	2,3........	36 988,0
1,0........	39 231,7	–		
1,1........	38 274,1	–		

différentes branches est en parfait accord avec la répartition théorique proposée par Earls [7] pour une transition ${}^2\Sigma \to {}^2\Pi$. Le dédoublement de spin de l'état supérieur étant très faible, les branches R_{11} et ${}^RQ_{21}$ d'une part, et Q_{11} et ${}^QP_{21}$ d'autre part, sont superposées pour les faibles valeurs de J. La branche P_{11}, qui est beaucoup moins intense, est observée seulement dans les transitions (0,0) et (1,0) pour les valeurs de J inférieures à 25,5. La branche satellite ${}^SR_{21}$ est aussi très faible; elle n'est pas résolue et forme une arête très nette située à environ 3,6 cm^{-1} en avant de l'arête principale R_{11}. Le nombre des branches observées dans chaque bande est bien conforme à l'hypothèse d'un système ${}^2\Sigma \to {}^2\Pi$. Au contraire, si l'état supérieur était un état ${}^2\Delta$, chaque branche devrait apparaître double (compte tenu de la valeur, obtenue par Klynning, du dédoublement Λ des niveaux de l'état inférieur). Or, même pour des valeurs élevées du nombre quantique de rotation, les raies apparaissent simples.

TABLEAU II.

v'........	0.	1.	2.	
B' (cm^{-1})	0,3885	0,3857	0,3829	
v''........	0.	1.	2.	3.
B'' (cm^{-1})	0,4835	0,4803	–	0,4739

La sous-bande (0,0) est formée en apparence d'une seule branche bien développée. Le calcul des nombres d'ondes des composantes des branches Q_{11} et ${}^RQ_{21}$ montre que la raie $Q_{11}(J)$ doit être superposée à la raie ${}^RQ_{21}$ $(J-4)$ pour les valeurs de J inférieures à 35,5. Au delà, un écart existe et se traduit effectivement par un faible dédoublement des composantes de rotation. Des perturbations dans la position et dans l'intensité des compo-

santes de nombres quantiques voisins de 42,5 se manifestent nettement. La sous-bande (1,1) a une structure identique à celle de la précédente. Dans la sous-bande (0,1) de la transition $D \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$, les branches Q_{11} et ${}^RQ_{21}$ sont séparées à partir de $J = 20,5$. La branche P_{11}, beaucoup plus faible, est observée pour les nombres quantiques compris entre 18,5 et 24,5, qui correspondent aux raies d'intensité maximale. Des perturbations importantes, concernant la position et l'intensité des raies, apparaissent pour les valeurs élevées de J, comme dans la sous-bande (0,0). On a observé les trois branches de la sous-bande (1,0) nettement séparées à partir de $J = 15,5$, alors que seules les branches Q_{11} et ${}^RQ_{21}$ ont été reconnues pour la sous-bande (2,0) et qu'une seule branche a pu être identifiée pour la sous-bande (2,3) qui est partiellement superposée aux bandes du système $C \rightarrow X^2\Pi$. Quant à la sous-bande (0,1) de la transition $D \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$, elle est essentiellement constituée par les branches Q_{22} et ${}^PQ_{12}$ et par la branche R_{22} qui forme l'arête.

TABLEAU III.

État.	T_{00} (cm⁻¹).	ω_e (cm⁻¹).	$\omega_e x_e$ (cm⁻¹).	B_e (cm⁻¹).	α_e (cm⁻¹).	D_e (cm⁻¹) (ᵃ).
$^2\Sigma$.....	38 111,9	616,4	4,70	0,3899	0,0028	$0,55.10^{-6}$
$^2\Pi$.....	0	968,1	5,23	0,4851	0,0032	$0,50.10^{-6}$

État.	r_e (Å).	a (cm⁻¹).	γ (cm⁻¹).	A (cm⁻¹).
$^2\Sigma$................	1,811	–	0,026	<0,2
$^2\Pi$................	1,623	0,017	–	1025,4

(ᵃ) Valeurs calculées par la formule : $D_e = 4B_e^3/\omega_e^2$.

On a rassemblé dans les tableaux I et II, d'après les résultats expérimentaux, les origines des sous-bandes de la transition $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ et les constantes de rotation relatives aux niveaux de vibration considérés. Pour les deux états électroniques, on est conduit aux valeurs des différentes constantes figurant dans le tableau III.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) F. A. JENKINS et L. A. STRAIT, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 136.
(2) S. V. J. LAKSHMAN et P. TIRUVENGANNA RAO, *Ind. J. Phys.*, 34, 1960, p. 278.
(3) M. VENKATARAMANAIAH et S. V. J. LAKSHMAN, *Ind. J. Phys.*, 38, 1064, p. 209.
(4) L. KLYNNING, *Naturwiss.*, 49, 1962, p. 252.
(5) J. RUAMPS, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1957.
(6) E. L. HILL et J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 32, 1928, p. 250.
(7) L. T. EARLS, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 423.

(*Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e, Rhône.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Sur le calcul des processus multiphotoniques.* Note (*) de M. **Pierre Nelson**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous justifions un calcul antérieur. Nous établissons une formule approchée donnant le seuil de claquage en fonction du potentiel d'ionisation du gaz et de la fréquence du laser.

L'étude expérimentale approfondie du claquage d'un gaz sous l'action du faisceau focalisé d'un laser déclenché révèle l'intervention de processus multiphotoniques : le gaz est d'abord faiblement ionisé par effet photoélectrique multiple [(1) à (4)]. Un processus d'avalanche (5) rend l'ionisation totale. Le bremsstrahlung inverse multiple (1) rend alors le gaz si absorbant qu'il se forme un front de détonation (6).

Pour évaluer les probabilités de transition des processus multiphotoniques, on peut calculer numériquement les éléments de matrice d'ordre élevé fournis par la théorie des perturbations (2).

Mais l'influence exponentielle des approximations diverses sur le résultat final fait que celui-ci ne peut être considéré que comme un ordre de grandeur. Il est alors tentant de chercher des méthodes approchées, fournissant des résultats analytiques valables dans tous les cas. La généralisation du calcul de l'effet tunnel [(3), (4), (7)] permet de calculer la photoionisation multiple (qu'elle caractérise par un seuil cent à mille fois trop élevé), mais pas le bremsstrahlung inverse multiple.

Il y a un an, nous avons présenté (8) une méthode d'approximation qui rend compte numériquement de tous les phénomènes expérimentaux. Une simplification brutale consistait à remplacer les matrices de Dirac γ par l'unité. On nous a objecté (9) qu'il fallait plutôt remplacer ces matrices par la vitesse de l'électron, de l'ordre de $h\nu/mc^2$. Cette Note a pour but de montrer la validité de notre premier calcul.

Nous considérons une réaction faisant intervenir s photons initiaux, de pulsation ω, de polarisation suivant Ox, d'impulsion suivant Oz, et un photon final (effet Compton multiple) ou une interaction de Coulomb avec un ion (bremsstrahlung inverse multiple). Le rapport des probabilités de transition à s et $s-1$ photons est, pour s grand (8),

$$\frac{P_s}{P_{s-1}} = (2\pi)^3 N s \frac{|F_s|^2}{|F_{s-1}|^2}, \qquad (1)$$

où N est la densité de photons incidents, et où F_s est la somme des termes correspondant aux diagrammes de Feynman à $s+1$ vertex. Nous introduisons le quadrivecteur

$$q_s = (m + s\omega,\ 0,\ 0,\ s\omega) \qquad (2)$$

et la notation habituelle :

$$\hat{q} = \sum \gamma_i q^i. \tag{3}$$

Nous attachons une importance particulière aux diagrammes où les photons incidents précèdent le photon final : l'approximation de notre calcul consiste à admettre l'existence de nombres moyens A et B, indépendant du nombre de photons s, de la fréquence ν, et tels que

$$F_s = \bar{\psi}\, V\, G_1\, V\, G_2 \ldots \bar{\psi}, \tag{4}$$

où V décrit un photon incident et un vertex :

$$V = \frac{e\gamma_1 (2\pi)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2\omega}}, \qquad \left(\frac{e^2}{4\pi} = \frac{1}{137}\right) \tag{5}$$

et où G_s est une fonction de Green moyenne :

$$G_s = \frac{1}{(2\pi)^4} \frac{Am + B\hat{q}_s}{m^2 - q_s^2}. \tag{6}$$

Les nombres A et B correspondent à la moyenne de nombres d'arguments quelconques : ils doivent avoir un module inférieur à 1, et être différents l'un de l'autre.

Si s est grand devant 1, nous pouvons éliminer les matrices en calculant P_s/P_{s-2}. En effet :

$$VG_{s-1}VG_s \sim VG_sVG_s = \frac{2\omega(2\pi)^3}{c^2} \gamma_1\gamma_1 \frac{(Am - B\hat{q}_s)(Am + B\hat{q}_s)}{(m^2 - q_s^2)^2}$$
$$= \frac{(2\pi)^3 8\omega^3 s^2}{-c^2}\left[A^2 - B^2\left(1 + \frac{2s\omega}{m}\right)\right].$$

Si $A^2 - B^2$ est différent de zéro, et à la limite non relativiste, il vient

$$\frac{P_s}{P_{s-1}} = \left[\frac{P_s}{P_{s-2}}\right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{s}\frac{N}{N_0} = \frac{1}{s}\frac{I}{I_0}, \tag{7}$$

où la densité critique N_0 est donnée (en unités ordinaires) par

$$N_0 = \frac{16\pi^2}{A^2 - B^2} \frac{137}{\lambda^3} \tag{8}$$

et où la brillance critique est

$$I_0 = ch\nu N_0. \tag{9}$$

Un grand nombre de résultats expérimentaus incitent à prendre

$$A^2 - B^2 = 0{,}1. \tag{10}$$

L'équation (7) s'écrit encore

$$P_s = P_1 \frac{1}{s!}\left(\frac{I}{I_0}\right)^s. \tag{11}$$

Nous en tirons la valeur moyenne

$$(12) \qquad \langle s \rangle = \frac{\sum_s P_s}{\sum P_s} = \frac{I}{I_0}.$$

Considérons un gaz, dont l'énergie d'ionisation est W. Il faudra au moins $S = W/h\nu$ photons pour provoquer l'ionisation. Nous pouvons nous attendre à ce que le claquage devienne important si $S = \langle s \rangle$. Nous obtenons ainsi une évaluation grossière des seuils de claquage :

$$(13) \qquad I_{\text{seuil}} = I_0 \frac{W}{h\nu} = \text{Cte} \frac{W}{\lambda^3}.$$

La validité de cette formule a été vérifiée pour l'air, les gaz rares, les gaz carboniques, et pour les longueurs d'onde du rubis et du verre au néodyme; il semble donc justifié de remplacer A et B par des constantes, au moins dans le domaine des fréquences optiques.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) M. Berry, Y. Durand, P. Nelson et P. Veyrie, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2401.
(2) A. Gold et H. B. Bebb, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 1965, p. 60.
(3) L. V. Keldysh, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 20, 1965, p. 1307.
(4) E. R. Peresini, *Physics of Quantum Electronics Conference*, San Juan 1965.
(5) A. V. Phelps, *Physics of Quantum Electronics Conference*, San Juan, 1965.
(6) J.-P. Champetier, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).
(7) F. V. Bunkin et A. M. Prokhorov, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 19, 1964, p. 739.
(8) P. Nelson, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2185.
(9) *Final Documentary Report for Investigation of gas Ionization Phenomenon*, Rome Air Development Center, Projet 5561, Task 556-106.

(*C. E. A., Centre d'Études de Limeil,*
B.P. n° 27, *Villeneuve-Saint-Georges, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Mesure sur le niveau* 6^3P_1 *des sections efficaces de destruction de l'* « *alignement* » *de* ^{199}Hg *et de l'* « *alignement* » *et l'* « *orientation* » *de* ^{202}Hg, *par collisions contre des atomes d'hélium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Faroux** et **Jean Brossel**, présentée par M. Alfred Kastler.

La méthode de dépolarisation magnétique a été utilisée pour déterminer les sections efficaces de collision entre un atome de mercure, dans l'état 6^3P_1, et l'hélium. Les valeurs obtenues diffèrent selon l'isotope étudié (^{199}Hg ou ^{202}Hg) et l'observable choisie (orientation ou alignement); elles sont comparées aux prévisions théoriques récentes.

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour étudier la relaxation par collisions d'un niveau de résonance optique : dépolarisation de la lumière de fluorescence, « dépolarisation magnétique » (effet Hanle), élargissement des raies de résonance magnétique (« double résonance »).

Les collisions entre le mercure, dans l'état 6^3P_1, Hg* (mélange isotopique naturel), et l'hélium, ont ainsi été étudiées : von Keussler ([1]) a utilisé la première méthode, Cunningham et coll. ([2]) la deuxième. Par résonance magnétique, C. A. Piketty-Rives et coll. [([3]), ([4]), ([5])] ont étudié les collisions He-Hg* (isotopes pairs) et He-^{199}Hg* (niveau $F = 3/2$). Dans les trois cas précédents, l'excitation et la détection étaient telles que la section efficace obtenue correspond à la destruction de l' « *alignement* » (ou orientation quadrupolaire) de Hg*. L'accord entre les diverses méthodes est satisfaisant et, à la précision des mesures, les sections efficaces obtenues sont les mêmes pour les couples He-^{199}Hg* et He-Hg* (isotopes pairs).

Le problème a été abordé sur le plan théorique par Byron et Foley ([6]) et par Omont ([7]). Dans un champ magnétique faible, où la fréquence Zeeman du niveau étudié est petite devant l'inverse du temps de collision ($\simeq 10^{-12}$ s), le processus de relaxation par collisions en phase vapeur *possède la symétrie sphérique, l'évolution du système pendant la durée de la collision étant alors négligeable* (« approximation soudaine »). En utilisant un développement de la matrice densité en composantes standard de tenseurs irréductibles ([8]), Omont a montré ([7]) que l'évolution (due aux collisions) de la matrice densité d'un *isotope pair* (pour J *quelconque*), s'écrit

$$\frac{d\rho_k^q}{dt} = -\gamma_k \rho_k^q,$$

$\rho_k^q = \langle T_q^k \rangle$, T_q^k étant la $q^{\text{ième}}$ composante standard d'opérateur tensoriel irréductible d'ordre k. Ainsi les ρ_1^q ($q = 0, \pm 1$) représentent les trois composantes de l'aimantation $\langle \vec{M} \rangle$ ou « *orientation* », les ρ_2^q ($q = 0, \pm 1, \pm 2$) les cinq composantes du tenseur irréductible d'ordre 2 construit à partir de $\vec{M}$, ou « *alignement* ». La constante γ_k, inverse du temps de relaxation,

dépend de l'ordre k du tenseur, mais non de sa composante q. C'est pourquoi les expériences précédentes donnent la même constante de temps ($k = 2$), quoique les observables choisies soient différentes.

Dans le cas des *isotopes pairs* de mercure, on peut ainsi définir deux constantes de temps pour le niveau excité 6^3P_1 ; γ_1 et γ_2 relatives à la destruction de l' « orientation » et de l' « alignement ». Omont [7] a calculé les sections efficaces correspondantes, pour des collisions « non résonnantes », dues à l'interaction dipôle-dipôle de Van der Waals. Deux approximations

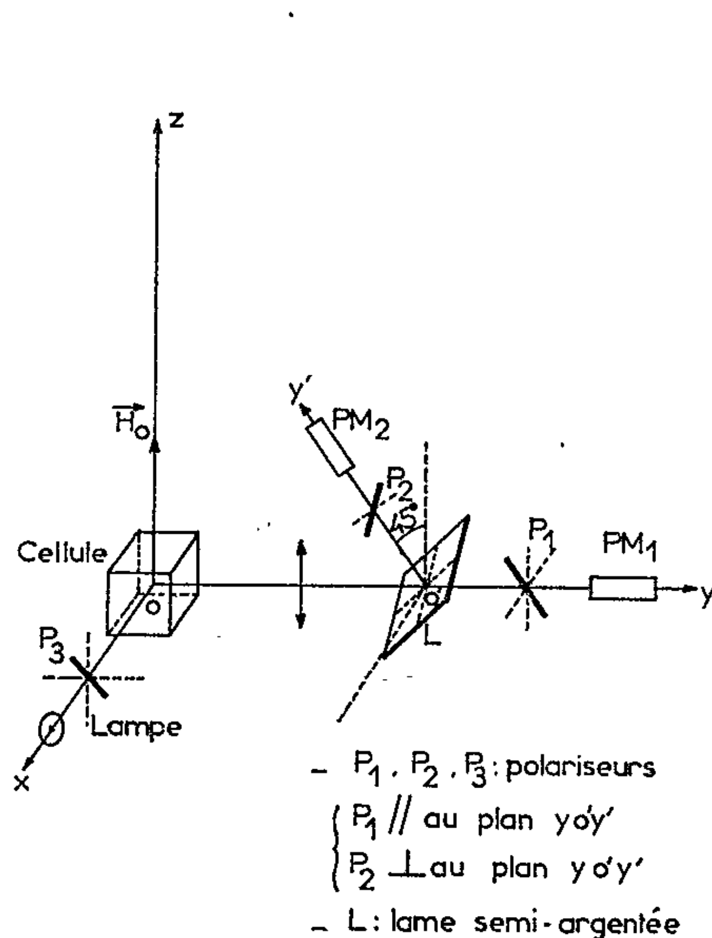


Fig. 1.

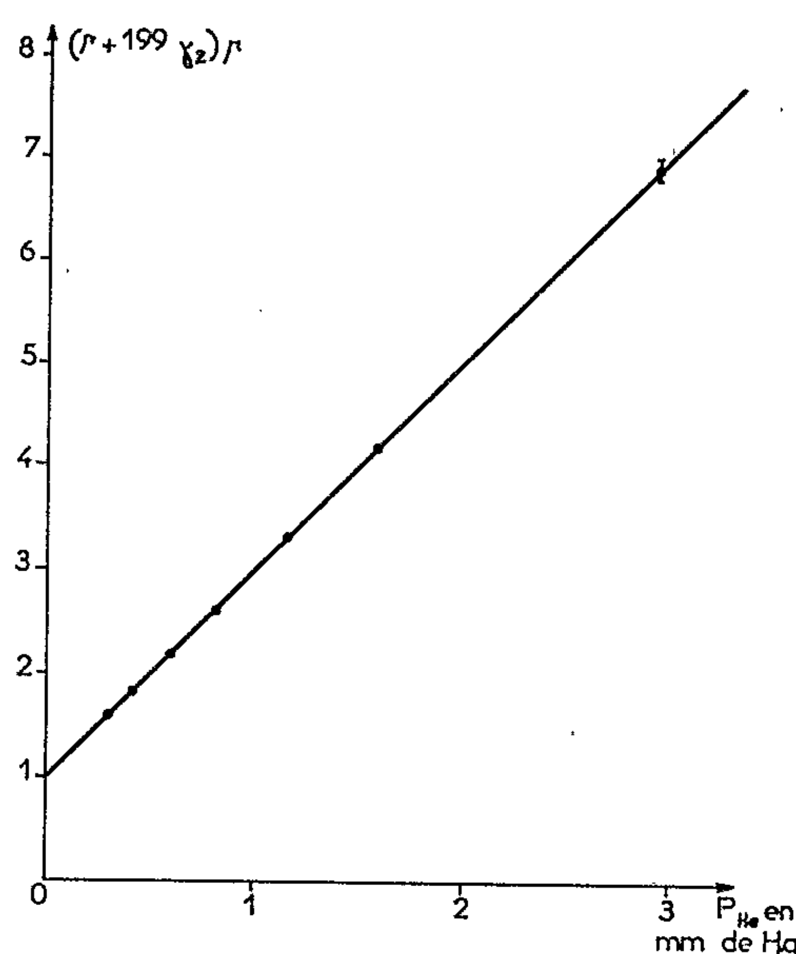


Fig. 2.

différentes ont été utilisées : l'une prend pour les faibles valeurs du paramètre d'impact les mêmes expressions que pour les grandes valeurs (approximation 1), l'autre suppose une désorientation totale du moment cinétique *électronique* $\vec{J}$ à partir d'une certaine distance d'approche (approximation 2).

Les calculs peuvent être étendus aux *isotopes impairs* : l'interaction électrostatique agit sur le spin nucléaire I par l'intermédiaire du couplage hyperfin à $\vec{I}.\vec{J}$. Lorsque la fréquence hyperfine est petite devant l'inverse du temps de collision (ce qui est le cas), on peut considérer que, durant la collision, $\vec{I}$ n'est pas affecté et est découplé de $\vec{J}$. Dans ces conditions, Omont a pu expliciter les résulats pour ^{199}Hg ($I = 1/2$) et donner les rapports des diverses sections efficaces avec celles des isotopes pairs.

Pour ^{199}Hg, l' « alignement » du *niveau* $F = 3/2$ doit décroître exponentiellement avec une seule constante de temps (dont l'inverse sera désigné

ci-après par ${}^{199}\gamma_2$) ([2]), parce qu'il ne peut y avoir de transfert d'alignement entre les niveaux $F = 1/2$ et $F = 3/2$.

Le but de la présente Note est de donner les résultats des mesures, dans une même cellule, de γ_1 et γ_2 pour le couple He-^{202}Hg* et de ${}^{199}\gamma_2$ pour He-^{199}Hg* ($F = 3/2$), en fonction de la pression d'hélium, ainsi que les sections efficaces correspondantes.

Nous avons utilisé la dépolarisation magnétique. La cellule de résonance contient du ^{199}Hg à 99,7 %. Le champ $\vec{H}_0$ est dirigé suivant Oz (*fig.* 1). Pour la mesure de ${}^{199}\gamma_2$, le faisceau d'excitation (lampe à ^{199}Hg, suivie d'un filtre à ^{204}Hg) se propage suivant Ox et est polarisé rectilignement à 45° par rapport à $\vec{H}_0$. On introduit ainsi dans la vapeur l' « alignement » $\langle M_y M_z + M_z M_y \rangle$. Deux photomultiplicateurs précédés de polariseurs détectent les composantes rectilignes, inclinées à + 45 et − 45° par rapport à $\vec{H}_0$, de la lumière de fluorescence, dans la direction Oy. Leurs courants sont opposés à travers un pont de résistances de façon à obtenir un signal nul pour $H_0 = 0$. On montre qu'on détecte ainsi un signal proportionnel à (Im. ρ_2^1) ou $\langle M_z M_x + M_x M_z \rangle$, et qui doit varier en fonction de H_0 comme

$$(1) \qquad \frac{\omega_0}{(\Gamma + {}^{199}\gamma_2)^2 + \omega_0^2},$$

(Γ, largeur naturelle du niveau; ω_0, fréquence de Larmor pour H_0). L'hélium est introduit dans la cellule par diffusion à travers une paroi de quartz. La pression est mesurée par une jauge Pirani étalonnée. Le queusot de la cellule est maintenu à − 29°C (absence de diffusion multiple).

L'expérience montre que les courbes enregistrées sont *bien* des courbes de dispersion pure [équ. (1)] et que l'élargissement observé est proportionnel à la pression. De la pente de la droite obtenue (*fig.* 2), on déduit

$$ {}^{199}\gamma_2 = (1,72 \pm 0,08).10^7 P_{He} \qquad (P_{He} \text{ en mm de Hg}).$$

La section efficace correspondante est

$$\bar{\sigma} = \pi\sigma^2 = (41,3 \pm 2,0).10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

(On a utilisé la relation classique entre le temps de relaxation et $\bar{\sigma}$) ([3]).

Pour la mesure de γ_2 relative au couple ^{202}Hg-He, l'excitation est fournie par une lampe à ^{202}Hg, suivie d'un filtre à ^{199}Hg. La cellule à ^{199}Hg contient ^{202}Hg comme impureté; un deuxième filtre à ^{199}Hg est placé à la détection. Le reste du montage est inchangé. Le signal détecté doit varier en fonction de H_0 comme :

$$(2) \qquad \frac{\omega'_0}{(\Gamma + \gamma_2)^2 + \omega'^2_0},$$

Pour mesurer γ_1, l'excitation et la détection se font en lumière circulaire : on ajoute une lame quart d'onde à l'excitation, et une autre à la détection; on crée ainsi une aimantation transversale, qui a une composante $\langle M_y \rangle$ sur $\overrightarrow{Oy}$, qu'on mesure. Elle varie comme

$$\frac{\omega'_0}{(\Gamma + \gamma_1)^2 + \omega'^2_0}, \tag{3}$$

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs de γ_2/γ_1 (^{202}Hg) et de ${}^{199}\gamma_2/{}^{202}\gamma_2$ ainsi obtenues (colonne 5), aux prévisions théoriques d'Omont ([7]) dans le cas des approximations 1 et 2 (colonnes 1 et 2), et dans l'hypothèse où il y aurait désorientation totale de $\vec{J}$ à chaque collision (colonne 3). Les résultats de F. Grossetête ([4]) apparaissent colonne 4.

$\dfrac{{}^{202}\gamma_2}{{}^{202}\gamma_1}$	0,60	0,91	1	–	0,89 ± 0,04
$\dfrac{{}^{199}\gamma_2}{{}^{202}\gamma_2}$	1,44	1,09	1	1,16 ± 0,20	1,08 ± 0,05

On voit que les rapports expérimentaux sont en excellent accord avec les prévisions de l'approximation 2 pour ^{202}Hg et ^{199}Hg. Ceci indique que la plupart des collisions détruisent complètement la direction de $\vec{J}$ et n'affectent pas (ou peu) $\vec{I}$; ce dernier point fait l'objet de vérifications plus directes, qui seront l'objet d'une publication ultérieure. Cependant, tous les rapports précédents restent très voisins de 1 et leur détermination précise est délicate.

Les sections efficaces obtenues sont les suivantes (en 10^{-16} cm^2) : 41,3 ± 2 pour ${}^{199}\bar{\sigma}_2$, 38,6 ± 2 pour ${}^{202}\bar{\sigma}_2$ et 43,4 ± 2 pour ${}^{202}\bar{\sigma}_1$. L'accord est excellent avec les valeurs données dans les références ([4]) $\bar{\sigma}_2 = 38 \pm 4$ (isotopes pairs) et ([5]) ${}^{199}\sigma_2 = 44,6 \pm 6$.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) A. G. C. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, 1936 et 1961, p. 309.

([2]) D. E. Cunningham et L. O. Olsen, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 691.

([3]) C. A. Piketty-Rives, F. Grossetête et J. Brossel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1189.

([4]) C. A. Piketty-Rives, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.

([5]) F. Grossetête, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.

([6]) F. N. Byron Jr. et H. M. Foley, *Phys. Rev.*, 134, 1964, A 625.

([7]) A. Omont, *J. Phys. Rad.*, 26, 1965, p. 26.

([8]) U. Fano, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 74.

([9]) ${}^{199}\gamma_2$ correspond à ${}^{3/2\;3/2}_{3/2\;3/2}\gamma_2$ dans les notations de A. Omont.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

RAYONS X. — *Diffusion centrale des rayons X par des suspensions diluées de particules. Détermination de la distribution des cordes.* Note (*) de M. **Jacques Méring** et Mme **Denise Tchoubar-Vallat**, présentée par M. Jean Wyart.

Méthode permettant d'évaluer la distribution statistique $\varphi(l)$ des longueurs des cordes l dans des particules en suspension diluée. Nouvelle démonstration de la loi de Porod. On montre que la détermination de $\varphi(l)$ n'est possible que si cette loi est observée. Deux exemples d'application sont rapportés.

Pour une suspension très diluée de particules d'une phase homogène, la fonction caractéristique de Porod [(1), (2)] $\gamma(r)$ ne dépend que des formes et des dimensions des particules. Soit i (S) l'intensité des rayons X diffusés par la suspension sous l'angle $\varepsilon = \lambda S$ (ε, en radian ; λ, longueur d'onde). La suspension étant statistiquement isotrope, $i(S)$ forme une distribution à symétrie sphérique dans l'espace réciproque.

Soit $I(S_0)$ la projection de $i(S)$ sur un plan arbitraire passant par l'origine de l'espace réciproque; S_0 est la projection du vecteur S sur le plan considéré (cas de la méthode dite de « fente infinie »).

Soit, d'autre part, $j(X)$ la projection de $i(S)$ sur une droite de direction arbitraire passant par l'origine de l'espace réciproque, X étant la projection du vecteur S sur la droite choisie.

Pour une suspension très diluée, les trois intensités peuvent être normées par la relation

$$(1)\qquad 4\pi\int_0^\infty S^2\, i(S)\, dS = 2\pi\int_0^\infty S_0\, I(S_0)\, dS_0 = 2\int_0^\infty j(X)\, dX = 1.$$

La fonction $\gamma(r)$ se calcule par les trois expressions :

$$(2)\qquad \gamma(r) = 4\pi\int_0^\infty S^2 i(S)\,\frac{\sin 2\pi Sr}{2\pi Sr}\,dS = 2\pi\int_0^\infty S_0 I(S_0)\, J_0(2\pi S_0 r)\, dS_0 = 2\int_0^\infty j(X)\cos(2\pi X r)\, dX.$$

On en déduit immédiatement les expressions permettant de calculer la dérivée seconde de $\gamma(r)$ (3) :

$$(3)\qquad \gamma''(r) = \int_0^\infty 4\pi^3 S^4 i(S)\left[4\left(\frac{\sin z}{z}\right)''\right] dS = \int_0^\infty 8\pi^2 S_0^3 I(S_0)\,[\pi J_0''(z_0)]\, dS_0 = \int_0^\infty 4\pi^2 X^2 j(X)\,[-2\cos 2\pi X r]\, dX,$$

où

$$z = 2\pi S r, \qquad z_0 = 2\pi S_0 r.$$

Les dérivées secondes de la fonction de Bessel J_0 et de la fonction $\sin z/z$ doivent être prises par rapport à *l'argument*. Dans les trois transfor-

mations intégrales, les crochets indiquent les noyaux. Celui de la troisième transformation est un noyau de Fourier. Les deux autres n'en sont pas, mais les trois noyaux ont une propriété commune : celle de transformer une distribution uniforme, égale à l'unité, en $-\delta(o)$ (distribution de Dirac négative).

Nous désignerons par le terme *corde*, la longueur l d'un segment de droite, de direction arbitraire, joignant deux points de la surface de la particule. Soit $\varphi(l)$ la distribution numérique normée, des cordes l, pour toutes les directions et pour l'ensemble des particules.

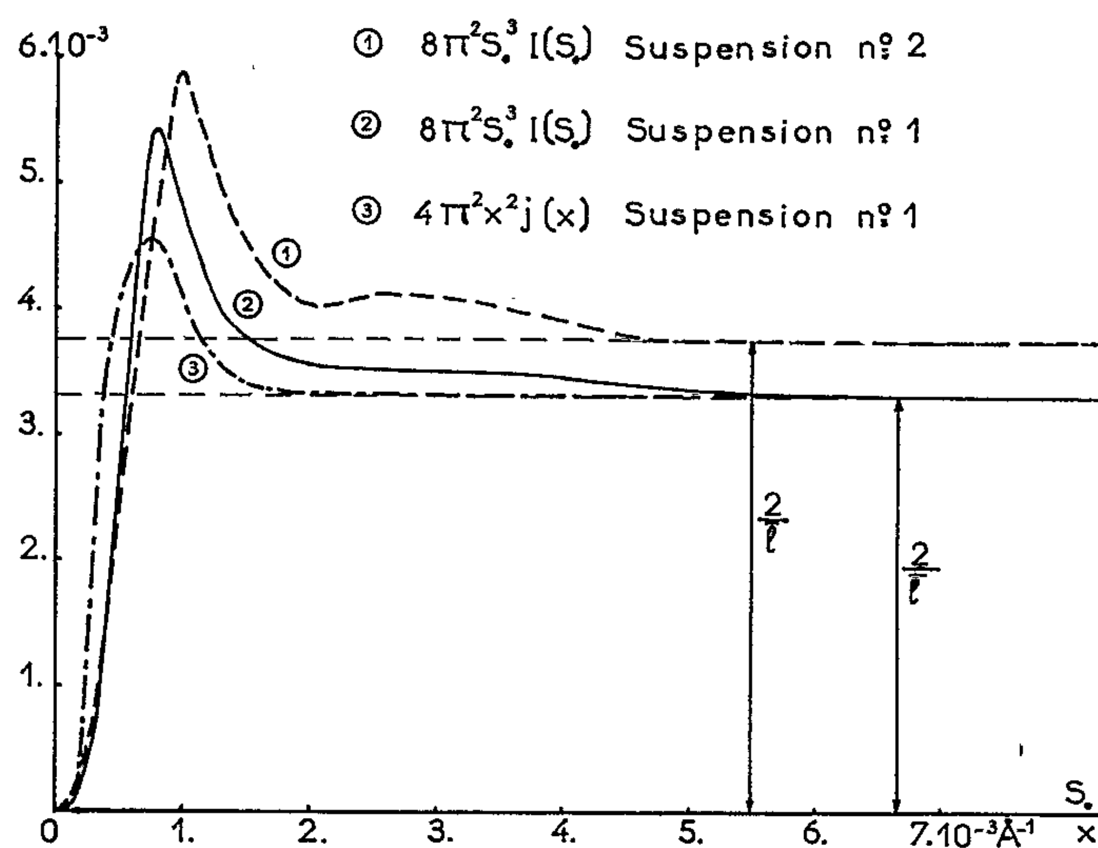


Fig. 1.

L'intensité $j(X)$ et le produit $4\pi^2X^2j(X)$ de l'expression (3) s'expriment aisément en fonction de $\varphi(l)$

$$(4) \qquad j(X) = \frac{1}{\bar{l}}\,\overline{\frac{\sin^2\pi X l}{(\pi X)^2}} = \frac{1}{2\bar{l}}\left[\overline{\frac{1-\cos 2\pi X l}{(\pi X)^2}}\right],$$

$$(5) \qquad 4\pi^2X^2j(X) = \frac{2}{\bar{l}} - \frac{2}{\bar{l}}\,\overline{\cos 2\pi X l} = \frac{2}{\bar{l}} - \frac{1}{\bar{l}}\int_0^\infty \varphi(l)\, 2\cos(2\pi X l)\, dl.$$

Le second terme du dernier membre de l'expression (5) n'est autre que la transformée de Fourier de $\varphi(l)$ divisée par la moyenne numérique $\bar{l}$, donnée par $\bar{l} = \int_0^\infty l\,\varphi(l)\,dl$.

En confrontant l'expression (5) à la troisième des transformations (3) on en déduit la relation (déjà donnée par Porod [(1), (2)])

$$(6) \qquad [\gamma''(r)]_{r=l} = -\frac{2}{\bar{l}}\,\delta(o) + \frac{1}{\bar{l}}\,\varphi(l).$$

Le dernier terme de (5) s'annule plus ou moins rapidement et le produit $4\pi^2X^2j(X)$ tend vers l'asymptote horizontale d'ordonnée $2/\bar{l}$.

De l'identité des trois transformées (3) et des propriétés des trois noyaux, on déduit immédiatement que les produits $8\pi^2 S_0^3 I(S_0)$ et $4\pi^3 S^4 i(S)$ tendent vers la même asymptote horizontale, d'ordonnée $2/\bar{l}$. On retrouve les trois formes de la loi de Porod dont l'observation exige deux conditions :

a. la validité de l'expression (4), ce qui exige qu'aux extrémités des segments l, la densité du milieu présente une discontinuité du premier ordre;

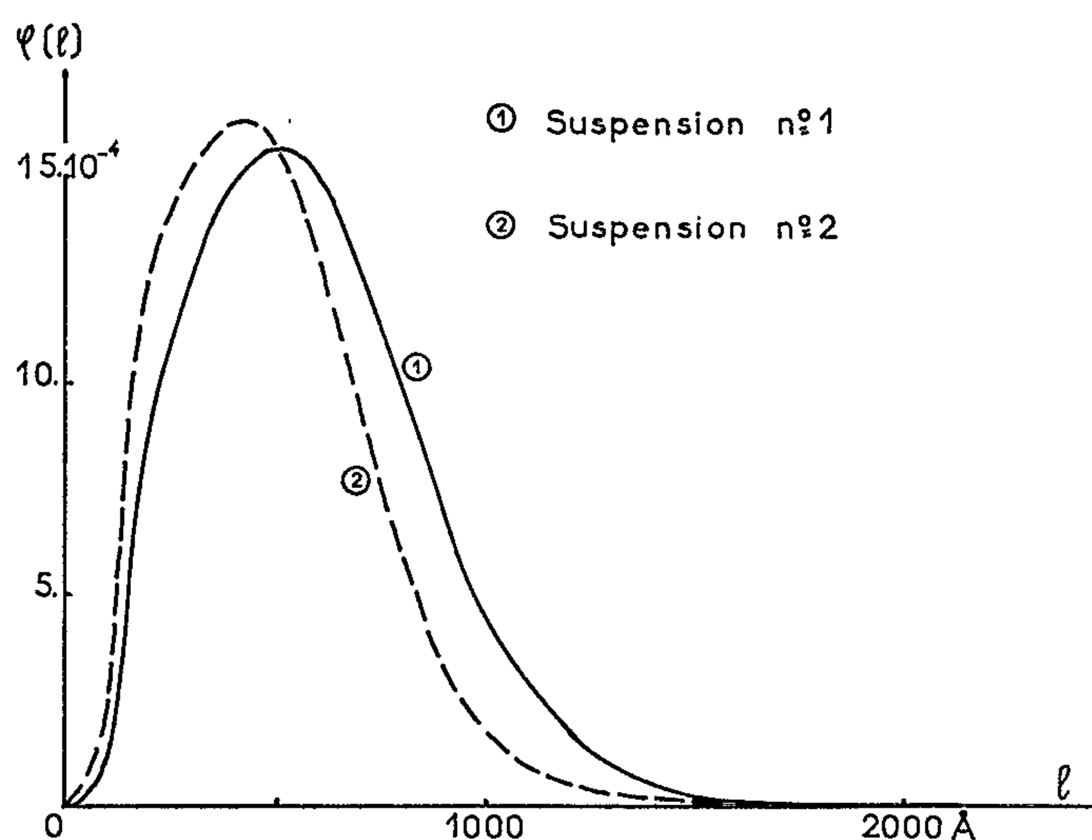


Fig. 2.

b. la distribution $\varphi(l)$ doit être assez large pour que sa transformée s'annule à l'intérieur du domaine angulaire autorisant l'approximation de l'uniformité de la densité électronique à l'intérieur de chaque phase.

De l'expression (6) et de l'identité des transformées (3), on déduit

$$\frac{1}{\bar{l}}\varphi(l) = \int_0^\infty \left\{ \frac{2}{\bar{l}} - 4\pi^3 S^4 i(S) \right\} \left[-4\left(\frac{\sin z}{z}\right)'' \right] dS \tag{7}$$
$$= \int_0^\infty \left\{ \frac{2}{\bar{l}} - 8\pi^2 S_0^3 I(S_0) \right\} [-\pi J_0''(z_0)]\, dS_0$$
$$= \int_0^\infty \left\{ \frac{2}{\bar{l}} - 4\pi^2 X^2 j(X) \right\} [2\cos(2\pi l X)]\, dX.$$

Dans les arguments des trois noyaux, le symbole *r* doit être remplacé par l. On voit que l'évaluation de $\varphi(l)$ n'est possible que dans les cas où la loi de Porod est observée et que cette évaluation exige que les mesures soient étendues aux angles aussi proches que possible du zéro. On remarque, d'autre part, que si la distribution des cordes est telle que $\varphi(0) = 0$ l'intégrale des expressions entre accolades, par rapport à S, S_0 et X, est nulle. Dans ce cas, l'asymptote de Porod est en même temps la *valeur moyenne* des trois produits : $4\pi^3 S^4 i(S)$, $8\pi^2 S_0^3 I(S_0)$ et $4\pi^2 X^2 j(X)$.

C'est ce qui est effectivement observé sur les résultats de mesure effectuée sur deux suspensions diluées de deux résines synthétiques d'origines différentes (courbes de la figure 1).

Les deux courbes donnent les deux valeurs de $\bar{l}$. Les distributions $\varphi(l)$ calculées par les transformations (7) sont représentées sur la figure 2.

Les mesures ayant servi à cette évaluation ont été effectuées dans le domaine angulaire compris entre 2′ et 3°.

(*) Séonce du 4 octobre 1965.

(1) A. GUINIER et G. FOURNET, *Small-Angle Scattering of X Rays*, 1955.

(2) *Kolloid Zeitschrift*. 125-1, 1952, p. 51; 125-2, 1952, p. 108.

(3) Il s'agit de la dérivation au sens des distributions.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Étude des rayonnements γ émis au cours de la transmutation du thorium* 227 (Rd Ac) *vers le radium* 223 (Ac X). Note (*) de M[lle] **Jacqueline Treherne** et M. **Charles Vieu**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre des rayonnements γ émis au cours de la transmutation du Rd Ac vers le Ac X a été étudié à l'aide d'une jonction au germanium. Ce type de détecteur nous a permis d'observer de nouveaux rayonnements γ.

Dans le cadre de nos recherches relatives à la transmutation du thorium 227 vers le radium 223, nous avons étudié le spectre γ du radium 223 à l'aide d'une jonction au germanium de 0,35 cm d'épaisseur et 0,7 cm^2 de surface. Nous avons obtenu des pics photoélectriques de 5,5 keV de largeur à mi-hauteur quelle que soit l'énergie.

Le thorium 227 a été préparé par extraction sélective à partir d'une solution d'actinium 227 par le thénoyltrifluoroacétone (TTA) dans le xylène, le complexe de thorium 227 étant purifié à intervalles réguliers de son descendant par lavage par une solution faiblement acide.

Le spectre γ a été enregistré par un multicanaux Intertechnique (1024). Nous avons effectué deux séries de mesures. La première se limitait à l'étude de la partie intense du spectre constituée par les rayonnements d'énergie comprise entre 40 et 113 keV. La seconde, relative aux rayonnements d'énergie supérieure à 113 keV, a duré 9 h. Les sources de thorium 227 étaient repurifiées toutes les heures de façon à maintenir l'activité du radium 223 et de ses descendants inférieure à 2,4 ‰ de l'activité à l'équilibre radio actif.

Pour décomposer le spectre γ, nous nous sommes servis des résultats obtenus par R. C. Pilger [1] et M[me] C. Briançon [2] en conversion interne et par M[me] G. Bastin-Scoffier, Chin-Fan Leang et R. J. Walen en spectrométrie α [3]. Les raies intenses en spectroscopie γ dont l'énergie avait été déterminée avec précision en conversion interne ont permis d'autoétalonner notre spectre en énergie. La précision sur l'énergie des nouvelles transitions est de l'ordre de 1 keV.

En intensité la précision est fonction de la décomposition graphique et de l'efficacité de la jonction. Nous disposions d'une courbe d'efficacité valable pour une jonction de mêmes dimensions que la nôtre et de transitions dont les intensités avaient été déterminées en conversion interne par Pilger. En adaptant la courbe à ces intensités expérimentales, nous avons obtenu l'efficacité de notre jonction.

TABLEAU I.

Conversion interne (Pilger).			Spectrométrie γ par jonction.			
E_γ (keV).	Intensité en photons.	Multipolarité.	E (keV).	Intensité.	(Multipolarité)′.	(Intensité en photons)′.
29,8...	–	$M_1 + E_2$				
31,6...	–	$M_1 + E_2$	44 ([a])	1,2 ± 0,8	–	–
48,2...	–	E_2				
*▷ 50,0...	9 ± 0,5	E_1 (M_2)	50	9 ± 0,5	E_1	9 ± 0,5
61,3...	–	E_2	61	0,7 ± 0,2	E_2	0,06
68,6...	–	–				
*▷ 79,7...	(3,6)	E_1	80	3,2 ± 1,1	E_1	3,2 ± 1,1
			94 ([b])	5 ± 1	–	–
100,1...	–	E_2 (M_1?)	100	4 ± 1	($M_1 + E_2$) + $XK\beta_{1,2}$	–
*▷ 113,3...	(2,7)	E_2	113	2,7	E_2	2,7
173,3...	(0,7)	E_2				
205,2...	(0,13)	M_1	205 ([c])	0,34 ± 0,03	M_1 (+ E_2) ?	0,13
			210 ([a])	0,8 ± 0,1	–	–
234,9...	(1,3)	$M_1 + E_2$				
*▷ 236,1...	10,0	E_1	236	10 ± 0,5	E_1	10 ± 0,5
247,7...	(0,5)	(E_2) ?	245	1,3 ± 0,3	–	–
250,3...	–	M_1	250	0,6 ± 0,1	$M_1 + E_2$	0,5
*▷ 256,4...	(5,7)	E_2	256	5,7 ± 0,5	E_2	5,7 ± 0,1
280,0...	–	(M_1)				
281,8...	–	($M_1 + E_2$)?	281 ([d])	0,30 ± 0,07	–	–
* 286,1...	(0,88)	M_1	286	1,8 ± 0,1	M_1	0,88
289,7...	(0,8)	(E_2) ?				–
296,8...	(~1,5)	E_2	296 ([e])	0,4 ± 0,1	M_1	0,4
300,0...	~1,2	(E_2) ?	300 ([f])	2,4 ± 0,2	E_1	2,7
304,5...	1,9	($M_1 + E_2$) ?	304	1,0 ± 0,3	$M_1 + M_2$	1,6 ± 0,1
*▷ 312,7...	3,2	E_2	313 ([g])	0,8 ± 0,2	$M_1 + E_2$	0,65
			316	0,3 ± 0,3	–	–
			324 ([h])	0,10 ± 0,03	–	–
* 329,7...	(1,5)	E_2	331 ([i])	2,9 ± 0,6	E_1	3,6
334,3...	4,8	E_2	335 ([j])	1,1 ± 0,2	M_1	0,7
			343	0,48 ± 0,05	–	–
			351	0,18 ± 0,02	–	–
			371	0,04 ± 0,01	–	–
			384	0,07 ± 0,01	–	–
			404	0,04 ± 0,01	–	–

▷ Raie ayant servi à l'étalonnage en intensité.

* Raie ayant servi à l'étalonnage en énergie.

(Multipolarité)′ et (Intensités en photons)′ : Multipolarités et intensités en photons déterminées à partir des résultats de Pilger après modification des multipolarités qu'il avait attribuées.

Intensités en photons normalisées de la même façon que Pilger.

Rayonnement $XK\alpha_1$ détecté à 88 keV d'intensité 9 ± 3.

Rayonnement $XK\alpha_2$ détecté à 85 keV d'intensité 5,2 ± 1,8.

([a]) Transition détectée en conversion interne par C. Briançon ([2]).

([b]) C. Briançon a détecté un rayonnement à 95 keV.

([c]) Pic photoélectrique complexe. Il est la somme des transitions à 205 et 206,2 keV (E_2) détectées par C. Briançon.

([d]) Cette énergie intervient en plusieurs points du schéma de niveaux. Une proposition de multipolarité est prématurée.

([e]) En conversion interne, l'activité relative des descendants du radium 223 est déjà appréciable; leurs rayonnements viennent perturber les raies L de la transition à 296 keV. L'intensité en photons a été calculée à partir de la seule raie K en choisissant la multipolarité M_1. L'accord avec notre intensité est satisfaisant.

([f]) Seule la raie K de ce rayonnement a été détectée par Pilger.

([g]) Pilger a déterminé les intensités des raies K et $L_I + L_{II}$. L'intensité en photons a été calculée en choisissant la multipolarité $M_1 + E_2$ avec un taux de mélange $\delta^2 = E_2/M_1 = 1,2$.

([h]) Pic photoélectrique complexe à 324 keV. Il est la somme des transitions de 321,5 et 327 keV issues des niveaux à 331 et 377 keV suffisamment alimentés en α pour avoir des désexcitations γ visibles sur notre spectre.

([i]) En gardant la multipolarité E_2, l'intensité en photons calculée à partir des résultats de conversion interne est trois fois plus faible que la nôtre. La nouvelle intensité en photons a été calculée en choisissant la multipolarité E_1, à partir de la seule raie K. On pourrait rattacher le rayonnement $M_1 + E_2$ de 250 keV à la désexcitation du niveau à 331 keV et non à celle du niveau à 281 keV trop faiblement alimenté en α.

([j]) L'attibution des raies L due à Pilger est peu sûre. La nouvelle intensité en photons a été calculée à partir de la raie K de ce rayonnement en choisissant la multipolarité M_1.

Pour les rayonnements d'énergie inférieure à 100 keV la précision en intensité est en moyenne de 15 %. Elle varie entre 6 et 30 % pour les transitions d'énergie comprise entre 113 et 335 keV.

Le tableau I contient les résultats que nous avons obtenus et leur comparaison avec ceux de Pilger.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) R. C. PILGER Jr, *Thèse*, 1957, Univ. Calif., U. C. R. L., p. 3877.

([2]) C. BRIANÇON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5764.

([3]) G. BASTIN-SCOFFIER, CHIN-FAN LEANG et R. J. WALEN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6397.

(Laboratoire de Physique nucléaire et Centre de Spectrométrie nucléaire et de Spectrométrie de masse du C. N. R. S., 15, rue Georges-Clemenceau, Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique et thermodynamique des réactions en phases solides par analyse thermogradientimétrique.* Note (*) de M. **Henri Mauras**, présentée par M. Paul Pascal.

L'analyse thermique différentielle telle qu'elle est pratiquée par les minéralogistes a été petit à petit étendue aux recherches chimiques, notamment pour étudier la cinétique et la thermodynamique des réactions.

Cette technique n'offre pas la possibilité d'effectuer des études vraiment rigoureuses dans ce domaine, car elle ne donne que la température d'un point de la masse réactionnelle, laquelle peut être fort différente dans les couches sous-jacentes. En effet, si la réaction est endothermique, il faut fournir au système la quantité de chaleur qui permettra de la maintenir à température *apparemment* constante. Or, pour qu'un flux de chaleur puisse pénétrer dans un corps solide il faut qu'il existe dans celui-ci un gradient de température. Ce gradient sera d'autant plus grand que la conductibilité thermique de la matière sera faible, ce qui est ici le cas. Nous avons déjà montré [1] que ces écarts peuvent être fort importants et qu'il n'est pas permis de les négliger : comme la vitesse d'une réaction est régie par le phénomène le plus lent, on peut penser que le processus des réactions en phases solides est, dans une certaine mesure, intimement lié à la vitesse avec laquelle la chaleur se transmet dans la masse tout entière de la matière.

Dans certaines techniques d'analyse thermique différentielle, on ne met en expérience que quelques milligrammes de matière seulement; cela pourrait faire supposer que la température est dans ce cas identique en tous les points de sa masse. Ce raisonnement est inexact : le gradient de température existe toujours, *il est à l'échelle de la masse des corps mis en jeu.*

Nous avons basé l'étude cinétique et thermodynamique des réactions en phases solides sur le principe de la mesure du gradient de température, et, pour pouvoir distinguer cette technique de l'analyse thermique différentielle classique, nous lui avons donné le nom d'analyse thermogradientimétrique.

On mesure le gradient de température qui existe dans une épaisseur connue de matière réactionnelle, utilisée sous une forme géométrique bien définie.

La matière à expérimenter est comprimée au moyen d'une presse spéciale contre la cavité interne d'un creuset cylindrique massif en nickel-chrome (1). Elle forme ainsi une couche uniformément répartie de 1 mm d'épaisseur (2)

en contact parfait avec la paroi cylindrique de cette cavité (*fig.* 1). L'une des branches (3) d'un couple thermoélectrique différentiel est introduite dans l'axe du cylindre creux de matière ainsi constitué. La seconde branche (4) de ce couple pénètre dans une seconde cavité percée dans la masse du même creuset. On mesure ainsi l'écart de température ΔT qui existe dans l'épaisseur de la matière. Un couple de température (5) disposé dans une troisième cavité parallèle aux deux précédentes indique la température T de la masse du creuset, c'est-à-dire la température de la couche

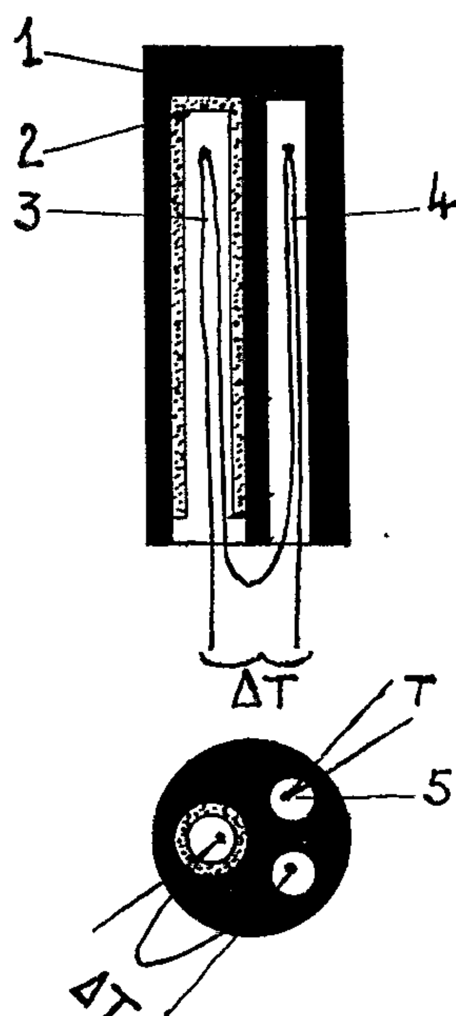


Fig. 1.

superficielle de matière en contact avec le creuset. On connaît donc très exactement les températures extrêmes T et T — ΔT des matières en réaction.

Lorsque, sous pression constante, la température θ_1 de réaction est atteinte, l'absorption de chaleur due à la réaction qui commence dans la couche superficielle de matière — laquelle reçoit la première l'énergie calorifique — apporte une perturbation dans la transmission de la chaleur dans les couches sous-jacentes, perturbation qui se propage très rapidement et est immédiatement enregistrée par le couple différentiel. Cet enregistrement se présente sous la forme d'un V dont l'origine définit la température de réaction (*fig.* 2).

Lorsque la réaction donne naissance à un gaz, celui-ci est extrait de l'enceinte réactionnelle afin de maintenir la pression constante. On peut opérer dans l'intervalle de pression 3-760 mm de mercure [(2), (3)].

En comparant l'écart de température ΔT à la vitesse de la réaction définie par la pente de la tangente à la courbe du volume V de gaz dégagé en fonction du temps, on constate qu'il existe une similitude très étroite entre ces deux grandeurs et une concordance parfaite dans le temps, notamment entre le début de la réaction, sa vitesse maximale (le point d'inflexion de la courbe correspond au maximum de ΔT), et la fin de la réaction.

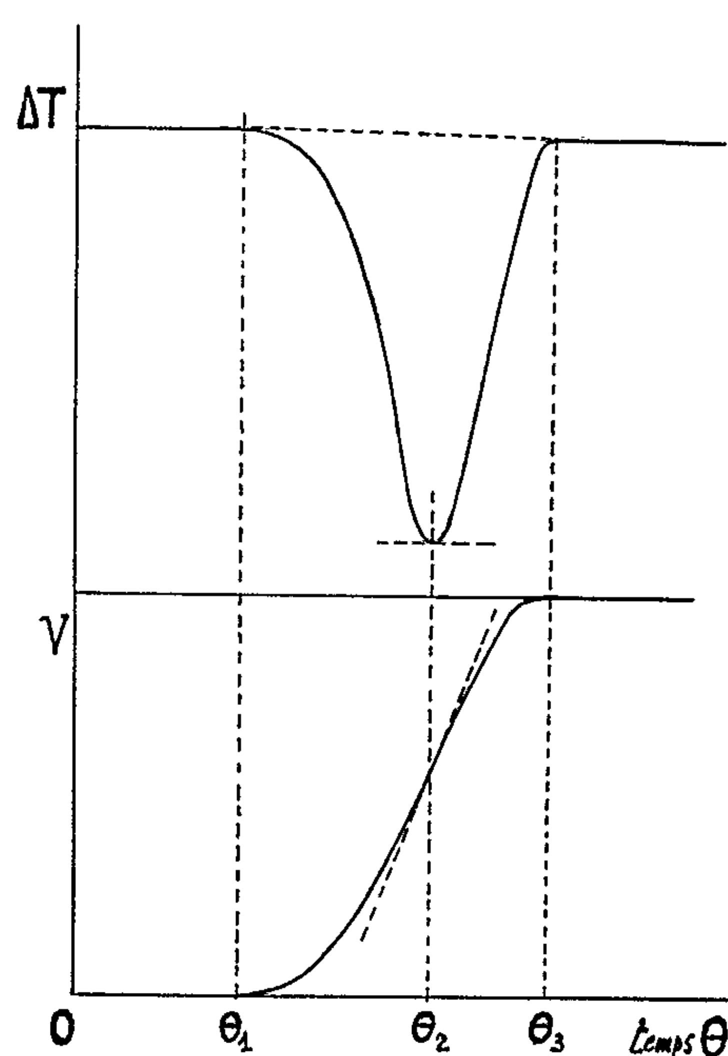


Fig. 2.

L'avantage du dispositif ci-dessus décrit réside dans le fait que le creuset massif renfermant la matière réactionnelle se comporte comme un calorimètre, ce qui permet de faire des bilans thermiques et rend possibles des calculs qui ne pourraient être valablement effectués si l'on utilisait l'analyse thermique différentielle classique. De plus, ce dispositif permet de connaître d'une façon absolue les températures extrêmes de la masse des matières en réaction, lesquelles n'avaient jamais pu être mesurées jusqu'ici.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) H. MAURAS, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1419.
(2) H. MAURAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 762.
(3) H. MAURAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1533.

(*Faculté des Sciences*,
38, *rue des* 36 *Ponts, Toulouse*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comparaison des liaisons hydrogène et deutérium par spectrométrie d'absorption ultraviolette.* Note (*) de MM. **Louis Bellon** et **José Luis-Abboud**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les réactions d'association



(1) $Cl_3CD + A \rightleftharpoons Cl_3CD\ldots A$

et



(2) $Cl_3CH + A \rightleftharpoons Cl_3CH\ldots A$

dans lesquelles A désigne un accepteur de proton ont été comparées par spectrométrie différentielle dans un solvant inerte S. Quelle que soit la nature de A (éther-oxyde, cétone, nitrile, amide) et de S (*n*-heptane, cyclohexane, tétrachlorométhane), le rapport K_D/K_H des constantes d'association des réactions (1) et (2) a été trouvé très voisin de l'unité : 1,01 ± 0,04 à 21°C. La différence des valeurs absolues des enthalpies d'association est

$$|\Delta H_D| - |\Delta H_H| = 0,3 \pm 0,3 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

Différents auteurs ont comparé les liaisons hydrogène et deutérium. Pour la plupart d'entre eux, ces liaisons ont des propriétés voisines. Tantôt la liaison D est trouvée plus forte que la liaison H [(1) à (11)], tantôt c'est l'inverse [(12), (13), (14)]. Seuls Leicknam et coll. (15) obtiennent des résultats très différents suivant la nature de l'accepteur. Nous nous sommes proposé de mesurer directement le rapport des constantes d'association K_D et K_H du deutériochloroforme et du chloroforme avec différents accepteurs de proton A, en présence d'un solvant inerte S.

Nous avons choisi comme accepteur de proton A :

— oxyde d'isopropyle, dioxanne, tétrahydropyranne, tétrahydrofuranne, 1.2-époxybutane;

— propanone, 2-pentanone, cyclopentanone;

— triéthylamine, diméthylformamide, butyronitrile,

et comme solvant inerte S :

— *n*-heptane, cyclohexane, tétrachlorométhane.

Principe de la méthode. — On applique une méthode dérivée de celle décrite précédemment (16), et dont le principe consiste à utiliser un donneur de proton B absorbant dans le proche ultraviolet comme indicateur de concentration en accepteur A, par suite de l'existence de l'équilibre



(3) $A + B \rightleftharpoons AB.$

Technique expérimentale. — *Notations.* — Les x désignent les fractions molaires [x_A représente la fraction molaire effective de A, x_{A_0} représente la fraction molaire globale de A; pour un système siège du seul équilibre (3) on a $x_{A_0} = x_A + x_{AB}$].

Appareillage : Spectrophotomètre Beckmann D. K. 2; cuves en silice de 5 cm de longueur.

Mode opératoire : Nous le décrirons sur un cas particulier.

a. Dans les deux cuves de l'appareil, nous introduisons le même volume (11 cm³) d'une même solution ternaire (S, heptane; A, dioxanne; B, β-naphtol). $x_{A^0} \simeq 10^{-2}$, $x_{B^0} \simeq 2.10^{-5}$; les valeurs x_{A^0} et x_{B^0} n'ont pas à être connues exactement. x_{A^0} est choisi de telle sorte que dans la solution x_{AB}/x_B ne soit ni trop grand ni trop petit: par exemple $1 < x_{AB}/x_B < 2$. On enregistre le spectre entre $\lambda_1 \simeq 340$ mμ et $\lambda_2 \simeq 310$ mμ. On vérifie qu'on obtient la ligne zéro.

b. Dans l'une des cuves nous ajoutons $v_{1^0} = 1$ cm³ de Cl_3CD, l'équilibre (3) est déplacé. On enregistre à nouveau le spectre de λ_1 à λ_2. Si x_{B^0} a été convenablement choisi, ce spectre diffère notablement du précédent (ligne zéro).

c. Dans l'autre cuve, nous ajoutons des doses successives de Cl_3CH; après chaque addition nous enregistrons le spectre pour un certain volume v_{2^0} de Cl_3CH, nous retrouvons la ligne zéro. Dans le cas présent $v_{2^0} = 1{,}030 \neq 1$ cm³ (s'il en était autrement, il faudrait ajouter dans l'une des cuves un volume d'heptane égal à $v_{2^0} - v_{1^0}$).

d. On calcule les fractions molaires x_{2^0} et x_{1^0} correspondant aux volumes v_{2^0} et v_{1^0}. Il est facile de vérifier que $K_D/K_H = x_2/x_1 \neq x_{2^0}/x_{1^0}$. La valeur trouvée pour le rapport K_D/K_H doit être indépendante de la nature de l'indicateur B utilisé.

Conditions d'application de la méthode proposée. — *a.* On ne peut travailler qu'aux longueurs d'onde où Cl_3CH et Cl_3CD sont transparents, c'est-à-dire à $\lambda > 270$ mμ.

b. B ou AB doivent absorber à $\lambda > 270$ mμ.

c. A doit être suffisamment transparent dans la région où B ou AB absorbent. Si B est un phénol, A peut être un éther-oxyde ou un nitrile; si B est un naphtol, A peut être une cétone ou une amine aliphatique.

Avantages de la méthode. — La mesure du rapport K_D/K_H est très rapide, la reproductibilité des résultats est très bonne. Comme on enregistre un spectre nul, l'influence de la largeur de la fente du spectrophotomètre est faible, il en est de même de l'influence de la température. Le rapport K_D/K_H peut aussi bien être le rapport des constantes exprimées en fractions molaires ou en concentrations, c'est même vraisemblablement aussi le rapport des constantes exprimées à l'aide des activités. La mesure de K_D/K_H se ramène en définitive uniquement à des mesures de volume, sa précision est déterminée par celle avec laquelle ces mesures, et plus particulièrement x_{1^0} et x_{2^0} sont connus.

La méthode est également sensible. Si x_{A^0} et x_{B^0} ont été convenablement choisis, une addition de 0,020 cm³ de Cl_3CH dans l'une des cuves modifie de façon appréciable le spectre enregistré.

Résultats numériques. — *a.* A la température ordinaire (21°C), la moyenne de 34 mesures donne $K_D/K_H = 1{,}01$ avec un écart quadratique moyen inférieur à 0,04. La valeur de ce rapport semble être indé-

pendante, non seulement de la nature de B, mais aussi de celle de A et de celle de S.

b. L'influence de la température est faible; ayant déterminé les valeurs x_{1^0} et x_{2^0} qui donnent le spectre nul à 21°C, nous ajoutons une petite quantité δx_{2^0} de chloroforme dans la cuve correspondante et nous cherchons la température *t* qui redonne l'égalité des spectres. Connaissant x_{2^0} et *t*, il est facile de calculer $\Delta H_D - \Delta H_H$. Nous avons ainsi obtenu

$$|\Delta H_D| - |\Delta H_H| = 0,3 \pm 0,3 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS ANTÉRIEURS. — Nos résultats sont en bon accord avec la plupart des résultats obtenus précédemment [(2) à (14)] et en particulier avec ceux obtenus par R. M. N. Creswelle (9) donne $K_D/K_H = 1,03 \pm 0,01$ et $|\Delta H_D| - |\Delta H_H| = 0,134$ kcal.mole^{-1}, pour les associations $F_3CD - N(C_2H_5)_3$ et $F_3CH - N(C_2H_5)_3$ dans le cyclohexane. En revanche ils sont en désaccord avec certaines valeurs obtenues par spectrométrie infrarouge [(14), (15)].

N. B. — L'égalité $K_D/K_H = x_{2^0}/x_{1^0}$ est obtenue en supposant que l'indicateur B ne peut jouer le rôle d'accepteur de proton vis-à-vis du chloroforme ou du deutériochloroforme; on peut montrer qu'elle reste valable si les constantes d'association K'_D et K'_H de Cl_3CD et Cl_3CH avec B vérifient la relation

$$\frac{K'_D}{K'_H} = \frac{KD}{KH}.$$

La considération des résultats expérimentaux que nous avons obtenus rend cette hypothèse vraisemblable, de sorte qu'une faible association de B avec le chloroforme ou le deutériochloroforme ne fausserait pas les résultats.

(*) Séance du 30 août 1965.

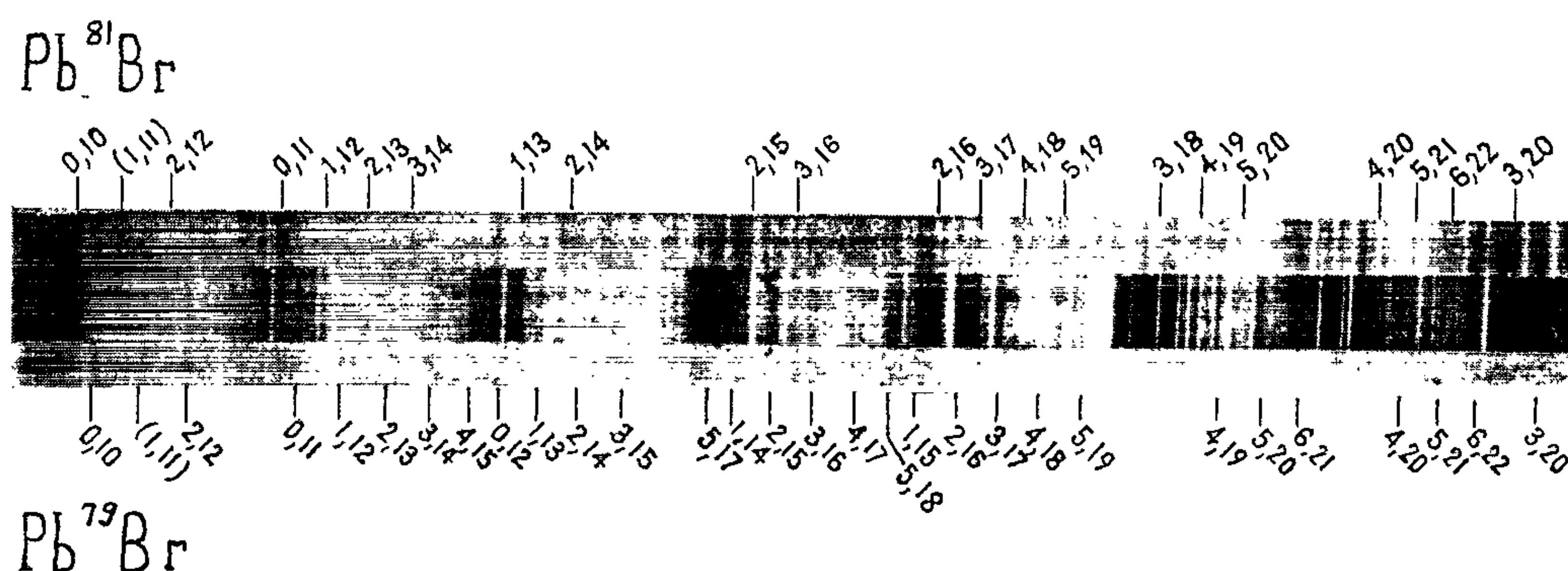
(1) W. H. CLAUSSEN et J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1820.
(2) E. WALLEY et M. FALK, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1569.
(3a) A. E. POTTER et H. L. RITTER, *J. Phys. Chem.*, 58, 1953, p. 1040.
(3b) A. E. POTTER, P. BENDER et H. L. RITTER, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 250.
(4) J. BEERSMANS et J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 56, 1947, p. 72.
(5) J. H. HILDEBRAND et A. A. GEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 427.
(6) M. CALVIN, J. NORMAN et H. A. SCHERAGA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5048.
(7) H. A. SCHERAGA, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 84, 1960, p. 608.
(8) I. B. RABINOVITCH, V. I. MURZIN et L. S. ZHILKIN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 34, 1960, p. 423.
(9) C. J. CRESWELL et A. L. ALLRED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3966.
(10) I. B. RABINOVITCH, V. I. MURZIN et L. S. ZHILKI, *Zhur. Fiz. Khim.*, 34, 1960, p. 1973.
(11) I. E. RABINOVITCH et P. N. NIKOLAEV, *Zhur. Fiz Khim.*, 34, 1960, p. 2289.
(12) M. D. TAYLOR et M. B. TEMPLEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2950.
(13) F. A. LONG et D. WATSON, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2019.
(14) R. CARDINAUD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1641.
(15) J. P. LEICKNNAM, J. LASCOMBE, N. FUSON et M. L. JOSIEN, *Bull. Soc. chim.Fr.*, 1959, p. 1516.
(16) L. BELLON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5123.

(Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, avenue Moulay Chérif, Rabat, Maroc.)

SPECTROCHIMIE. — *Le spectre du monobromure de plomb en émission.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Pascal Deschamps**, présentée par M. Georges Champetier.

Trente-cinq nouvelles bandes du système A-X_1 de Pb Br, apparaissent en émission; elles correspondent à des valeurs élevées des niveaux vibrationnels de l'état fondamental ($v'' \leqq 23$). La formule quadratique doit être légèrement modifiée.

Le monobromure de plomb, PbBr, est le seul des monohalogénures de cet élément dont le spectre d'émission n'ait pas été publié. On connaît en absorption deux systèmes de bandes analogues à ceux de PbF, PbCl et PbI; le système visible correspond à la transition entre le composant de plus faible énergie X_1 et un premier état électronique excité A [1] : comme pour tous les monohalogénures du quatrième groupe B, l'état fondamental est en effet doublet; dans le cas de PbBr, le dédoublement du spin est supérieur à 8 000 cm^{-1} et l'on ne peut observer en absorption



le deuxième sous-système A-X_2. Le système ultraviolet fait intervenir une transition entre le composant X_1 et un deuxième état excité B [2]; le voisinage de ce dernier avec un état répulsif conduit à une prédissociation, ce qui exclut la présence de ce système en émission.

Nous avons donc recherché le système A-X de PbBr en émission et nous avons employé la même méthode que celle qui nous a permis d'observer le sous-système A-X_2 de PbCl [3]. La décharge à travers la vapeur de bromure de plomb au moyen d'un appareil analogue à celui de Schüler, fournit une source lumineuse extrêmement intense. Une très courte pose suffit pour photographier les bandes du sous-système A-X_1; par contre l'autre système, situé vers 8 000 Å, dans une région où les plaques commerciales sont peu sensibles, est masqué par de nombreuses raies atomiques; pour l'étudier, il faudrait employer un autre procédé d'enregistrement, non photographique.

TABLEAU I.

Nouvelles bandes du système $A\text{-}X_1$ *de* $Pb^{79}Br$.

v', v''.	λ (Å).	I.	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$.	$\nu Pb^{81}Br - \nu Pb^{79}Br$ obs (cm⁻¹).	$\nu Pb^{81}Br - \nu Pb^{79}Br$ calc (cm⁻¹).
3,9	5 130,65	2	—0,3	13,0	12,3
2,9	5 170,04	3	0,5	13,4	13,6
3,10	5 183,28	3	—0,5	14,3	14,0
1,9	5 211,06	5	—1,1	14,1	15,0
3,11	5 236,10	3	1,9	15,7	15,6
0,10	5 307,36	4	—0,3	17,5	18,0
2,12	5 333,37	5	—1,0	17,1	18,5
0,11	5 363,66	3	—1,1	19,9	19,6
1,12	5 376,56	5	0,6	20,5	19,9
2,13	5 389,54	6	—1,1	21,5	20,2
3,14	5 402,31	5	0	20,3	20,5
4,15	5 415,73	3	—0,2	–	–
0,12	5 420,54	1	—0,7	–	–
1,13	5 433,20	3	0,4	21,7	21,5
2,14	5 446,01	5	0,8	20,9	21,8
3,15	5 459,32	5	0,4	–	–
5,17	5 486,02	2	—1,2	–	–
1,14	5 490,89	2	1,3	–	–
2,15	5 504,31	3	0	23,2	23,5
3,16	5 517,27	4	0,5	24,2	23,8
4,17	5 530,35	3	1,3	–	–
5,18	5 544,21	2	1,3	–	–
1,15	5 550,53	1	—0,6	–	–
2,16	5 563,26	1	—0,1	26,0	25,1
3,17	5 576,42	2	0	25,4	25,4
4,18	5 590,07	3	—0,2	28,0	25,8
5,19	5 603,33	3	0,7	24,8	26,1
4,19	5 650,28	1	—1,0	27,0	27,4
5,20	5 663,50	2	0,9	27,2	27,6
6,21	5 677,92	1	0,1	–	–
4,20	5 711,79	1	—1,9	30,0	28,9
5,21	5 724,84	1	0,4	29,1	29,2
6,22	5 739,37	0	—0,6	30,3	29,6
3,20	5 760,03	00	—0,5	30,2	30,1
5,22	5 787,29	0	—0,2	31,5	30,8
6,23	5 801,41	00	0,2	31,3	31,4

Sous-système $A\text{-}X_1$ *de* PbBr. — Celui-ci s'étend en absorption de 4 400 à 5 400 Å; les niveaux vibrationnels impliqués sont égaux ou inférieurs à 11 pour les deux états. En émission, le système se poursuit jusqu'à 5 850 Å (*fig.*); il contient toutes les bandes déjà observées, à l'exception de la (2, 7), qui se trouve d'ailleurs isolée dans le schéma de Deslandres; environ 35 bandes nouvelles apparaissent, elles forment de belles séquences; leur numérotation est facilitée par la présence des

TABLEAU II.

Schéma de Deslandres partiel du système A-X de $Pb^{79}Br$.

v''.	v'. 0.		1.		2.		3.		4.		5.		6.
9.......	[19 034,6] *198,1*	*150,0*	19 184,6 *195,8*	*152,2*	19 336,8	*148,5*	19 485,3 *197,9*		–		–		–
10.......	18 836,5 *197,7*	*152,3*	[18 988,8] *197,3*		–		19 287,4 *194,5*		–		–		–
11.......	18 638,8 *195,6*	*152,7*	[18 791,5] *197,4*		–		19 092,9		–		–		–
12.......	18 443,2	*150,9*	18 594,1 *193,9*	*150,6*	18 744,7 *195,4*		–		–		–		–
13.......	–		18 400,2 *193,3*	*149,1*	18 549,3 *192,3*		–		–		–		
14.......	–		18 206,9 *195,6*	*150,1*	18 357,0 *194,5*	*148,5*	18 505,5 *193,3*		–		–		–
15.......	–		18 011,3	*151,2*	18 162,5 *192,4*	*149,7*	18 312,2 *192,3*	*147,4*	18 459,6		–		–
16.......	–		–		17 970,1	*149,8*	18 119,9 *192,2*		–		–		–
17.......	–		–		–		17 927,7	*149,3*	18 077,0 *193,1*	*146,1*	18 223,1 *191,3*		–
18.......	–		–		–		(*)		17 883,9 *190,6*	*147,9*	18 031,8 *190,2*		–
19.......	–		–		–		–		17 693,3 *190,5*	*148,3*	17 841,6 *189,6*		–
20.......	–		–		–		17 356,2	*146,6*	17 502,8	*149,2*	17 652,0 *189,1*		–
21.......	–		–		–		–		–		17 462,9 *188,4*	*144,3*	17 607,2 *188,5*
22.......	–		–		–		–		–		17 274,5	*144,2*	17 418,7 *186,3*
23.......	–		–		–		–		–		–		17 232,4

[ ] Bandes déjà observées.
(*) Bande masquée car la bande de $Pb^{81}Br$ apparaît.

bandes isotopiques de $Pb^{79}Br$ et $Pb^{81}Br$. Les émissions faisant généralement intervenir des niveaux vibrationnels élevés de l'état inférieur, nous ajoutons ainsi 12 niveaux de l'état fondamental ($v'' \leq 23$) à la liste de ceux qui avaient été caractérisés en absorption. Ceci nous amène à modifier la contribution énergétique des niveaux de l'état inférieur dans

la formule quadratique qui donne la position des têtes de bandes; celle-ci devient en augmentant l'anharmonicité correspondante :

$$\nu_{\mathrm{Pb}^{79}\mathrm{Br}} = 20\,884{,}3 + \left[152{,}5\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 0{,}40\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 0{,}028\left(v' + \frac{1}{2}\right)^3\right] - \left[207{,}5\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 0{,}52\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0{,}0023\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^3\right].$$

Le tableau I rend compte des bandes nouvelles. Nous avons dressé dans le tableau II un schéma de Deslandres partiel.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) F. MORGAN, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 47.

(2) K. WIELAND et R. NEWBURGH, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 87.

(3) G. PANNETIER et P. DESCHAMPS, *J. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie X,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination des températures critiques d'ordre des alliages de fer-nickel.* Note (*) de MM. **André Marchand** et **André Chamberod**, transmise par M. Louis Néel.

Des mesures de résistance et d'anisotropie magnétique permettent de compléter le diagramme des alliages de fer-nickel entre 35 et 65 % de nickel. Elles révèlent une région dans laquelle les tendances à l'ordre de type FeNi et de type $FeNi_3$ se manifesteraient simultanément, chacun de ces ordres présentant une température critique propre.

Nous avons déterminé précédemment ([1]) par des mesures de résistivité électrique la température critique de la transformation ordre-désordre observée sous irradiation dans l'alliage FeNi (50 % atomique). On constate que pour une température située au-dessus de la température critique

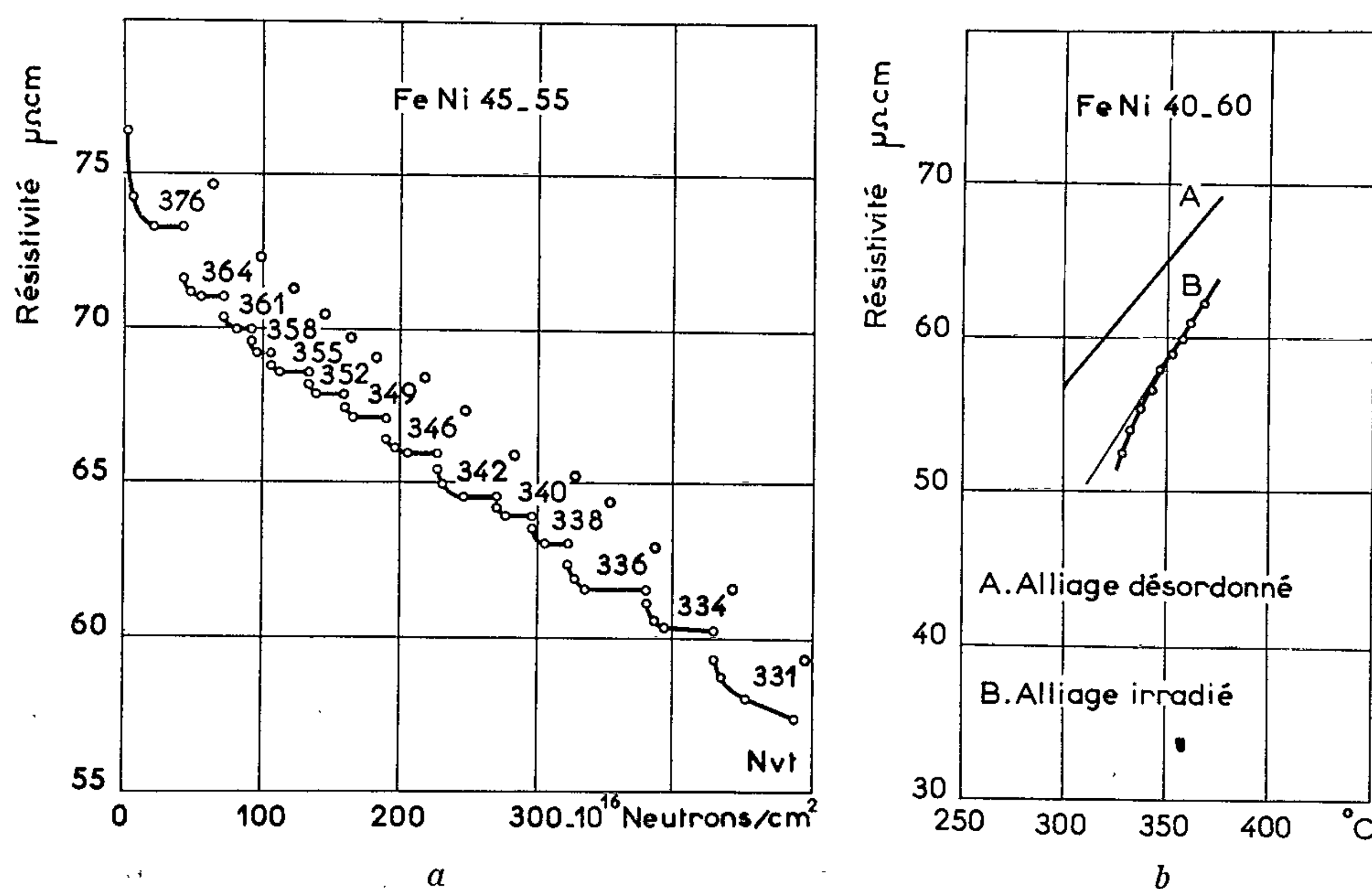


Fig. 1. — Détermination des températures critiques :
(*a*) par la méthode des isothermes;
(*b*) par refroidissement à vitesse constante (5°C par $2,5.10^{17}$ neutrons/cm²).

d'ordre, la résistivité diminue en fonction de la dose d'irradiation, par suite de l'établissement d'ordre à courte distance, mais atteint rapidement une valeur limite, tandis qu'au-dessous de la température critique, la résistivité décroît pendant beaucoup plus longtemps par suite de l'établissement d'ordre à longue distance. Ce changement d'allure des isothermes permet de déterminer la température critique.

Nous avons appliqué cette méthode à la détermination des températures critiques de la transformation ordre-désordre dans des alliages de

fer-nickel dont la concentration en nickel variait de 37 à 65 %. On détermine ainsi avec une excellente précision (de l'ordre du degré) la température critique des alliages comprenant de 37 à 58 % de nickel. La figure 1 *a* montre cette détermination dans le cas de l'alliage à 55 % de nickel : il s'agit là d'ordre FeNi (type AuCu : L 10) avec une variation continue de la température critique en fonction de la composition.

Le comportement de l'alliage devient beaucoup plus complexe, lorsqu'il contient entre 60 et 65 % de nickel. Pour ces deux alliages, la méthode précédente permet, en effet, de mettre en évidence une température critique vers 420°C pour l'alliage à 60 % de nickel et 456°C pour l'alliage à 65 % de nickel. Les deux points ainsi obtenus se situent sur le prolongement de la courbe, tracée par Josso ([2]) (*fig.* 2), des températures critiques

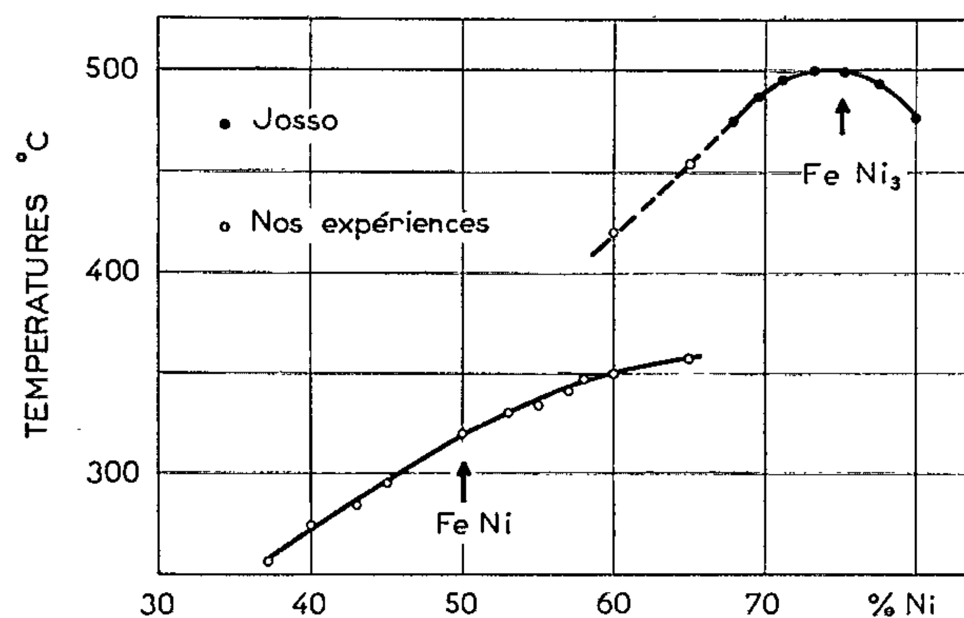


Fig. 2. — Diagramme des températures critiques en fonction de la composition.

d'ordre du type $FeNi_3$, au voisinage de 75 % de nickel. En outre les variations de résistivité, dues à l'ordre à courte distance, observées à ces compositions sont faibles : ce comportement correspond à celui qu'ont observé Walekin et Yates ([3]) pour l'ordre $FeNi_3$ au voisinage de sa température critique. Cette transition est donc très probablement du type $FeNi_3$.

Cet ordre à longue distance qui dans ces alliages va se développer à des températures plus basses, gêne l'observation par résistivité de la température critique éventuelle d'un ordre du type FeNi. De ce fait nous avons abandonné la méthode des isothermes et nous refroidissons lentement l'échantillon sous irradiation au taux de 5 degrés pour $2,5.10^{17}$ neutrons/cm^2. On observe alors une anomalie dans la courbe de résistivité (*fig.* 1 *b*) qui peut être due à l'apparition d'un ordre du type FeNi vers 350°C pour le fer-nickel à 60 % de nickel et 358°C pour le fer-nickel à 65 %.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons effectué des mesures d'anisotropie magnétique sur des échantillons polycristallins de fer-nickel de

différentes compositions. En effet, les traitements thermiques ou irradiations sous champ magnétique permettent d'obtenir dans ces alliages :

— dans tous les cas, de l'ordre directionnel ([4]) qui se manifeste par une anisotropie uniaxiale faible;

— dans le cas particulier d'une mise en ordre à symétrie tétragonale (FeNi), une anisotropie uniaxiale beaucoup plus importante due à cet ordre ([5]). L'ordre du type $FeNi_3$, qui conserve la symétrie cubique au cristal, ne peut donner lieu à ce phénomène et entraîne, au contraire, une diminution de l'ordre directionnel.

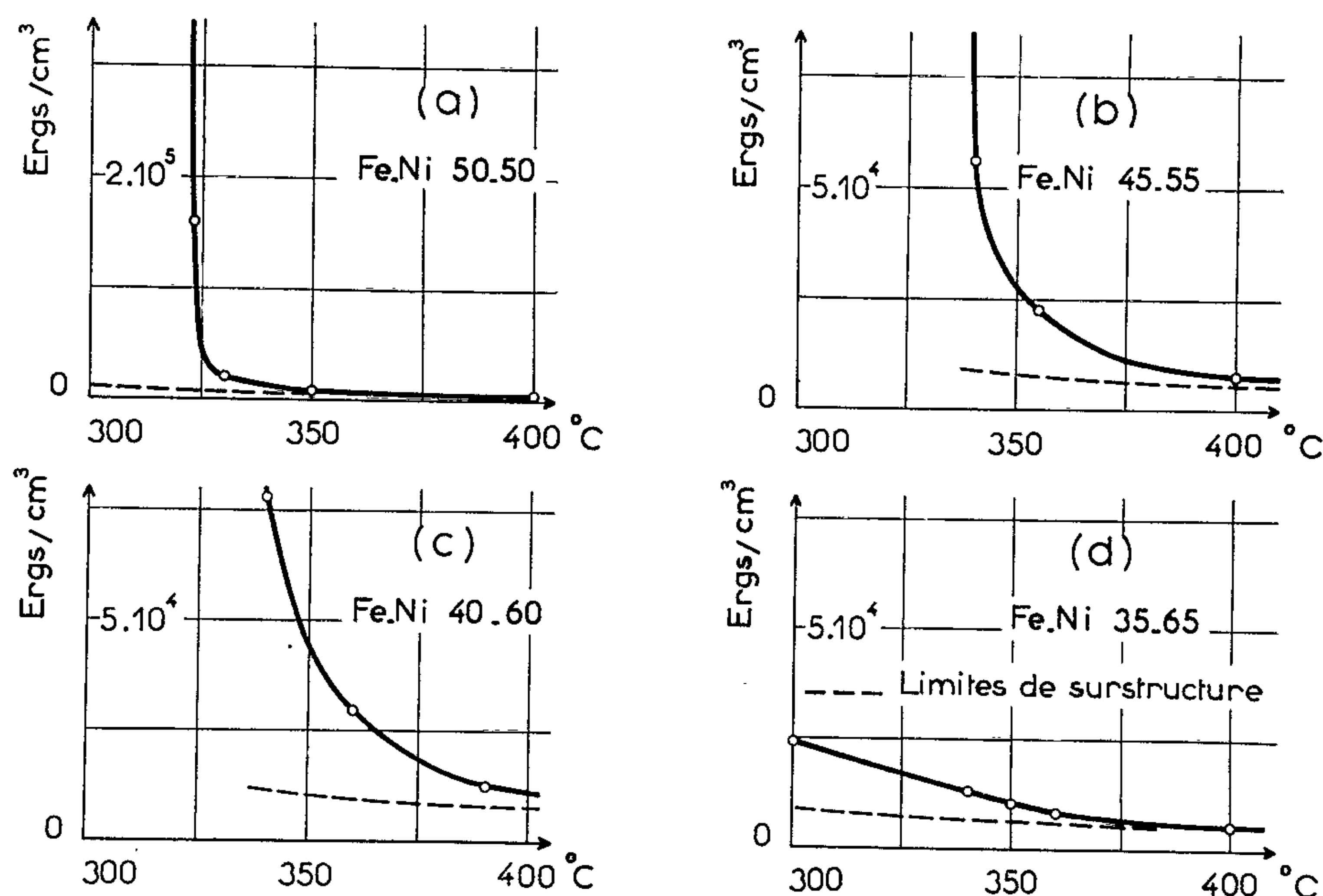


Fig. 3. — Énergie d'anisotropie uniaxiale obtenue dans différents alliages de fer-nickel par traitement sous champ magnétique.

L'étude d'un polycristal de fer-nickel à 50 % recuit thermiquement sous champ magnétique ou irradié sous champ à des températures décroissantes à partir de la température de Curie, a montré (*fig.* 3 *a*) qu'aux températures élevées, l'anisotropie uniaxiale induite atteint rapidement une valeur limite correspondant à l'ordre directionnel. Puis au-dessous de 400°C, un écart apparaît, écart qui augmente quand on approche de la température critique, ce qui s'explique par la formation d'un ordre à courte distance FeNi important. Enfin à 323°C et au-dessous, les valeurs de l'anisotropie induite peuvent atteindre plusieurs millions d'ergs par centimètre cube, en même temps que le temps nécessaire pour obtenir la limite devient beaucoup plus long ([5]). Cette discontinuité indique le passage de la température critique et correspond à l'établissement de l'ordre à longue distance FeNi.

Si l'on trace ainsi, en fonction de la température d'irradiation, la courbe des valeurs limites de l'anisotropie uniaxiale obtenues sur des échantillons de fer-nickel à 55, 60 et 65 % de nickel, on observe les mêmes phénomènes caractéristiques de l'établissement d'un ordre introduisant une symétrie uniaxiale (*fig.* 3 *b*, *c* et *d*). La continuité en fonction de la composition avec l'alliage à 50 % et la décroissance continue de l'effet lorsqu'on s'éloigne de ce pourcentage permettent de penser qu'il s'agit toujours d'une mise en ordre du type FeNi atténuée par le grand écart à la stœchiométrie. Les températures critiques sont en accord avec celles attribuées, par résistance, à l'ordre FeNi.

Cette étude permet donc de compléter le diagramme des alliages de fer-nickel et met en évidence une région dans laquelle, vraisemblablement, les tendances à l'ordre du type FeNi et $FeNi_3$ peuvent se manifester simultanément, chacun de ces ordres présentant une température critique propre.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

[1] A. Marchand, J. Paulevé et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2987.

[2] E. Josso, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1467.

[3] W. J. Walekin et Y. Yates, *Proc. Phys. Soc.*, B, 66, 1953, p. 221.

[4] E. T. Fergusson, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2363.

[5] J. Paulevé, D. Dautreppe, J. Laugier et L. Néel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 965.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269, *Isère*.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence de sollicitations préalables sur l'amortissement des fontes grises, mesuré à une contrainte donnée. Relation avec la limite de fatigue.* Note (*) de Mme **Élisabeth Plenard**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les diagrammes de décroissance de vibrations sinusoïdales librement amorties, ont été étudiés dans le cas de fontes grises, en considérant les variations du décrément instantané de l'amplitude des vibrations, au cours de leur décroissance.

On constate que ce décrément est spécifique de l'amplitude des vibrations, donc de la contrainte induite, tant que la valeur de l'amplitude initiale (correspondant à la contrainte initiale σ_a) reste inférieure à une valeur caractéristique (correspondant à une contrainte σ_D). Lorsque σ_a est supérieure à σ_D, le décrément instantané dépend du régime des sollicitations préalablement établies.

La contrainte σ_D se trouve avoir précisément la même valeur que la limite de fatigue mesurée dans les mêmes conditions de sollicitation. Une méthode est donnée pour déterminer σ_D, en principe sur une seule éprouvette.

Nous nous proposons d'étudier, dans le cas de fontes grises (Ft 22), le régime de vibrations librement amorties créé dans une éprouvette, par l'interruption de sollicitations préalables, sinusoïdales, entretenues, d'étendue σ_a.

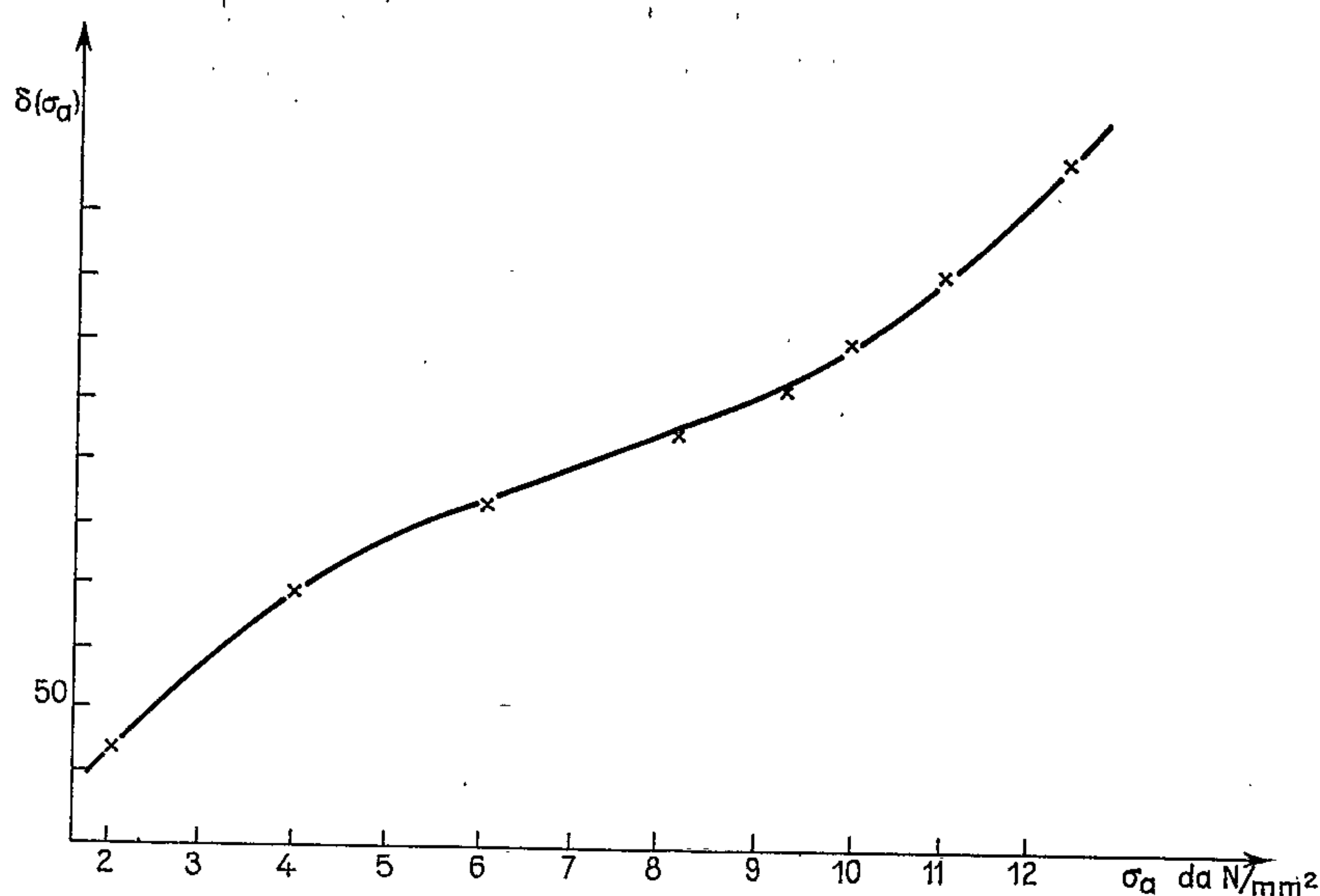


Fig. 1. — Variation, en fonction de σ_a, du décrément instantané $\delta(\sigma_a)$.

Pour cela nous avons analysé tout au long de leur décroissance, la variation des maximums successifs des amplitudes des vibrations, en faisant correspondre à chacun de ces maximums la contrainte induite σ et nous avons considéré les variations du décrément instantané des contraintes, δ en fonction de ces contraintes, σ_a y compris. Des diagrammes complets d'amortissement ont été établis à cet effet, en expérimentant autant d'éprouvettes vierges que de valeur de σ_a, chacune de ces éprouvettes étant prélevée dans un lot homogène.

Nous avons constaté que le décrément pouvait être différent selon que le métal avait déjà subi préalablement des sollicitations supérieures à σ ou non. Notre travail a donc eu pour objet d'examiner le régime des sollicitations antérieures qui avait un effet sur le comportement ultérieur, caractérisé par le décrément δ [1].

Tout d'abord l'influence éventuelle sur δ, de sollicitations antérieures a été éliminée, en considérant la courbe liant, en fonction de σ_a, la valeur du décrément instantané $\delta(\sigma_a)$ mesuré précisément à cette valeur σ_a de la contrainte (*fig.* 1) [2].

Ensuite, l'influence éventuelle sur δ, de sollicitations préalables, a pu alors être mise en évidence, en comparant entre elles les valeurs de δ : $\delta(\sigma)$ correspondant à une valeur de σ dans tous les diagrammes

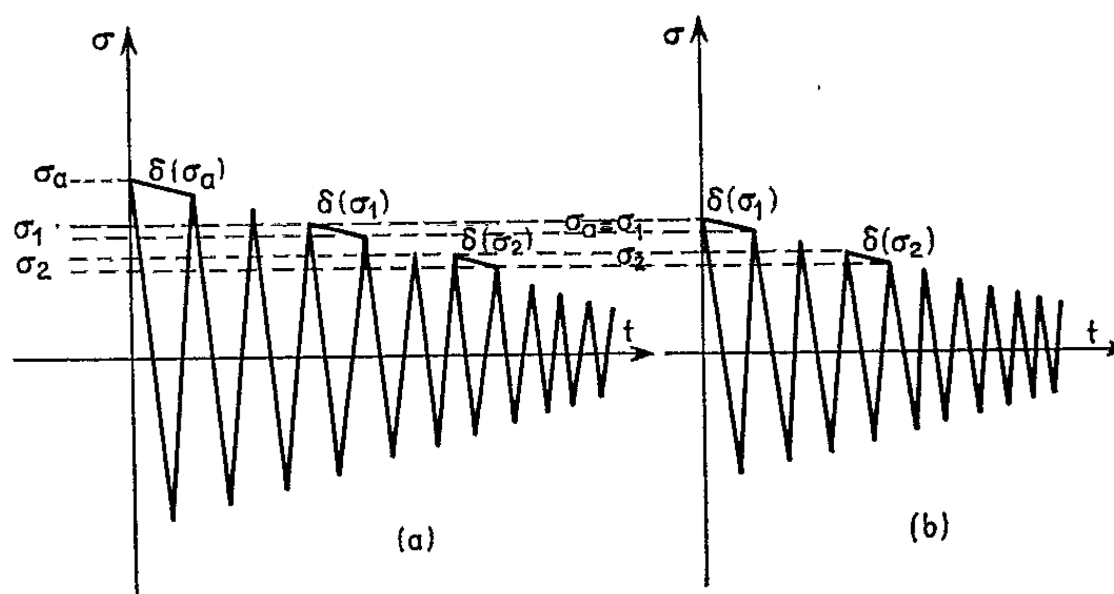


Fig. 2. — Schéma de diagrammes d'amortissement mettant en évidence les diverses grandeurs mentionnées dans le texte.

d'amortissement obtenus pour différentes valeurs de σ_a (*fig.* 2). Les résultats sont transcrits sur le réseau de courbes de la figure 3 où l'on constate que le décrément est spécifique de σ, — c'est-à-dire indépendant à la contrainte initiale σ_a — tant que la valeur de σ_a reste inférieure à une certaine valeur σ_D. Pour la fonte étudiée (Ft 22) σ_D avait pour valeur 8,3 da N/mm^2.

Il se trouve que cette valeur est précisément celle de la limite de fatigue, mesurée par ailleurs dans les mêmes conditions de sollicitations sinusoïdales, entretenues (contraintes de traction-compression symétriques appliquées à la fréquence de 200 Hz).

Deux conséquences peuvent être tirées de ces constatations :

Première conséquence. — Le phénomène décrit, relatif à l'énergie absorbée par le métal (caractérisée par le décrément des amplitudes de vibration) est à rapprocher de celui de l'« overstressing » relatif à la rupture par fatigue. On sait en effet qu'une mise sous contrainte cyclique préalable, supérieure à la limite de fatigue, modifie la résistance à la fatigue déterminée ultérieurement, de même qu'elle modifie, on vient de le voir, l'énergie absorbée par le métal (δ).

Deuxième conséquence. — La détermination des variations du décrément dans des conditions déterminées soigneusement, constitue une méthode rapide de mesure de la limite de fatigue σ_D, n'exigeant en principe qu'une seule éprouvette.

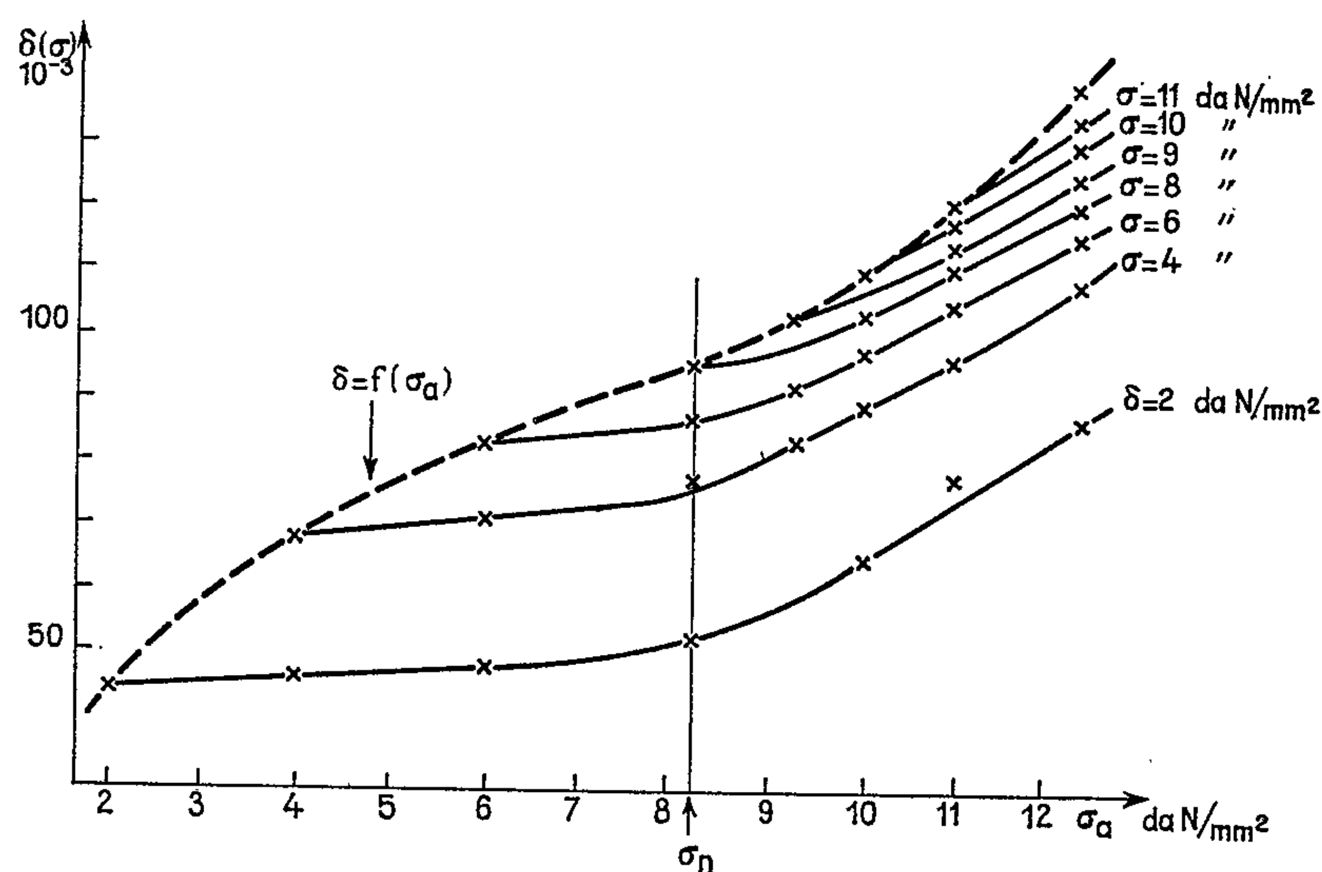


Fig. 3. — Variation de $\delta(\sigma)$ en fonction de la sollicitation initiale σ_a pour diverses valeurs de σ prises comme paramètre.

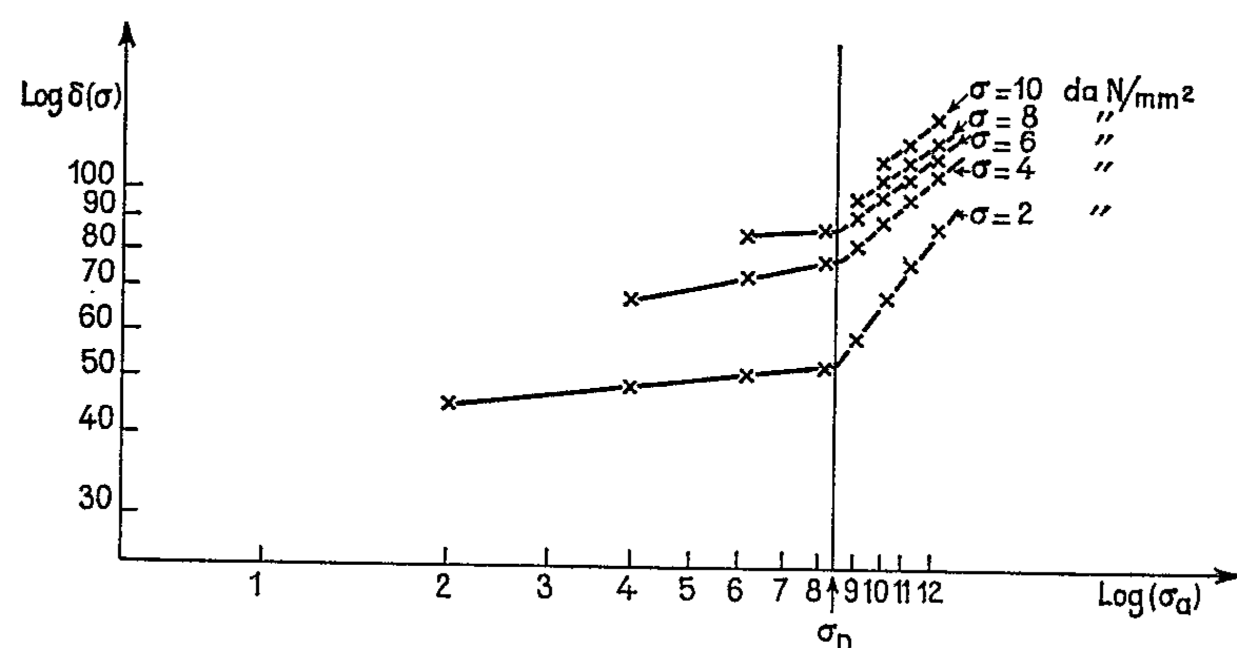


Fig. 4. — Transcription en coordonnées logarithmiques des courbes de la figure 3.

Il suffit pour cela de mesurer le décrément instantané $\delta(\sigma_a)$ pour différentes valeurs de σ_a au cours de la montée progressive par paliers jusqu'à une valeur de σ_a suffisamment élevée pour dépasser nettement la limite de fatigue supposée. On interrompt alors la sollicitation et l'on enregistre le diagramme complet d'amortissement. Sur ce diagramme on mesure les valeurs du décrément instantané $\delta(\sigma)$ correspondant à des contraintes égales aux valeurs de σ_a considérées au cours de la montée par paliers; on note alors la contrainte σ_D à partir de laquelle la valeur de $\delta(\sigma)$ reste constante, quel que soit le sens de variation des contraintes.

Une détermination plus simple et plus précise de (σ_D) consiste à tracer en coordonnées logarithmiques la courbe $\log \delta(\sigma) = f(\sigma_a)$ constituée de deux portions de droites dont l'intersection correspond à la contrainte σ_D (*fig.* 4).

Ce processus d'expérimentation à partir de métal vierge, permet donc de mettre en évidence un seuil de contrainte égal à la limite de fatigue (σ_D) à partir duquel l'histoire mécanique antérieure du métal a une influence sur son aptitude à absorber l'énergie des déformations. Puisque ce seuil a précisément la même valeur que la limite de fatigue mesurée par ailleurs dans les mêmes conditions de sollicitations, on peut penser que les phénomènes qui se développent au cours d'un essai de fatigue sont déjà discernables lors de la première mise sous contrainte.

Remarque. — Toutes les mesures ont été faites sur Vibrophore Amsler qui convient particulièrement bien aux essais sur fonte puisque leur capacité d'amortissement est suffisamment grande par rapport à celle de l'appareil lui-même ([3]).

(*) Séance du 20 septembre 1965.

([1]) Le décrément δ des vibrations est en fait lié à l'énergie absorbée spontanément par le métal au cours de sollicitations cycliques.

([2]) E. PLENARD et J. CHAPOUTHIER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5542.

([3]) J. CHAPOUTHIER, *Étude de la fatigue et de la capacité d'amortissement d'une fonte grise* (*Rapport de fin d'études*, Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction mécanique).

(*Laboratoire du C. T. I. F.,*
44, *avenue de la Division-Leclerc, Sèvres, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de l'I.S.M.C.M.,*
4, *rue Gambetta, Saint-Ouen, Seine.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Limite élastique du* Fe Al 40 %. Note (*) de MM. **Pierre Moine, Jean-Paul Cottu, Jules Caisso** et **Raymond Jacquesson**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le Fe Al 40 [1] est un alliage à 40 % en atomes d'aluminium du type B_2 dont les propriétés mécaniques peuvent être affectées à des températures suffisamment élevées par le comportement des paires de dislocations reliées par une paroi antiphase ou dislocations de surstructure.

Les essais de traction isothermes et à vitesse constante ont été faits sur des éprouvettes cylindriques (longueur utile : 8 mm; diamètre : 3 mm) à des températures étagées entre l'ambiante et 1100°C et à des vitesses variant de $0{,}34.10^{-2}\ s^{-1}$ à $670.10^{-2}\ s^{-1}$. Un polissage électrolytique enlevant 0,1 mm sur le diamètre diminue considérablement la dispersion des résultats. Les éprouvettes sont ensuite normalisées par un recuit de 1 h à 800°C sous vide secondaire et refroidissement en 12 h.

A. *Essais en température sur métal recuit* (*fig.* 1). — La limite élastique σ_E reste pratiquement constante jusqu'aux environs de 400°C, puis augmente jusqu'à devenir presque égale à la charge de rupture et diminue très rapidement ensuite quand la température augmente. Le pic de la courbe $\sigma_E = f(\theta)$ pour un $\dot{\varepsilon}$ donné est d'autant plus élevé et d'autant plus décalé vers les hautes températures que $\dot{\varepsilon}$ est plus grand. Il passe par exemple de $\sigma_E = 36\ kg/mm^2$ et 550°C pour $\dot{\varepsilon} = 0{,}34.10^{-2}\ s^{-1}$ à $\sigma_E = 60\ kg/mm^2$ et $\theta = 680°$ pour $\dot{\varepsilon} = 670.10^{-2}\ s^{-1}$ alors que les charges de rupture sont respectivement de $\sigma_R = 40$ et $62\ kg/mm^2$. La partie ascendante du pic s'explique bien par la théorie de Flinn [2] faisant appel à la présence observée d'ailleurs au microscope électronique des dislocations de surstructure. La température de 400°C serait celle pour laquelle dans le FeAl 40 et pour $\dot{\varepsilon} = 36.10^{-2}\ s^{-1}$ le ruban antiphase quitterait un plan de glissement, (110) par exemple, où la dislocation double est métastable pour se mettre, par diffusion, dans un autre plan où elle deviendrait stable.

La descente aux températures supérieures à celle du pic proviendrait, d'après cette théorie, de l'agitation thermique qui restaurerait rapidement les désordres antiphases créés par le déplacement de ces paires.

Pour les grandes vitesses de déformation amenant une grande augmentation de la limite élastique et à partir de températures très peu supérieures à celle du pic, la montée rectiligne des courbes de traction s'interrompt brusquement et est suivie d'une descente plastique souvent faible (A = 8/100). L'étude des faciès de rupture montre que la proportion des cassures intergranulaires devient très grande (q. q. f. 80 %) et la résistance mécanique de l'alliage est conditionnée par celle des joints. La descente du pic de σ_E coïncide avec la courbe $\sigma_R = f(\theta)$ des charges à la rupture.

B. *Essais à froid sur métal trempé* (*fig.* 2). — Les éprouvettes sont trempées à partir de températures θ étagées entre 400 et 1100°C. Elles sont éprouvées à l'ambiante à la vitesse constante de 376 % s^{-1}. On constate

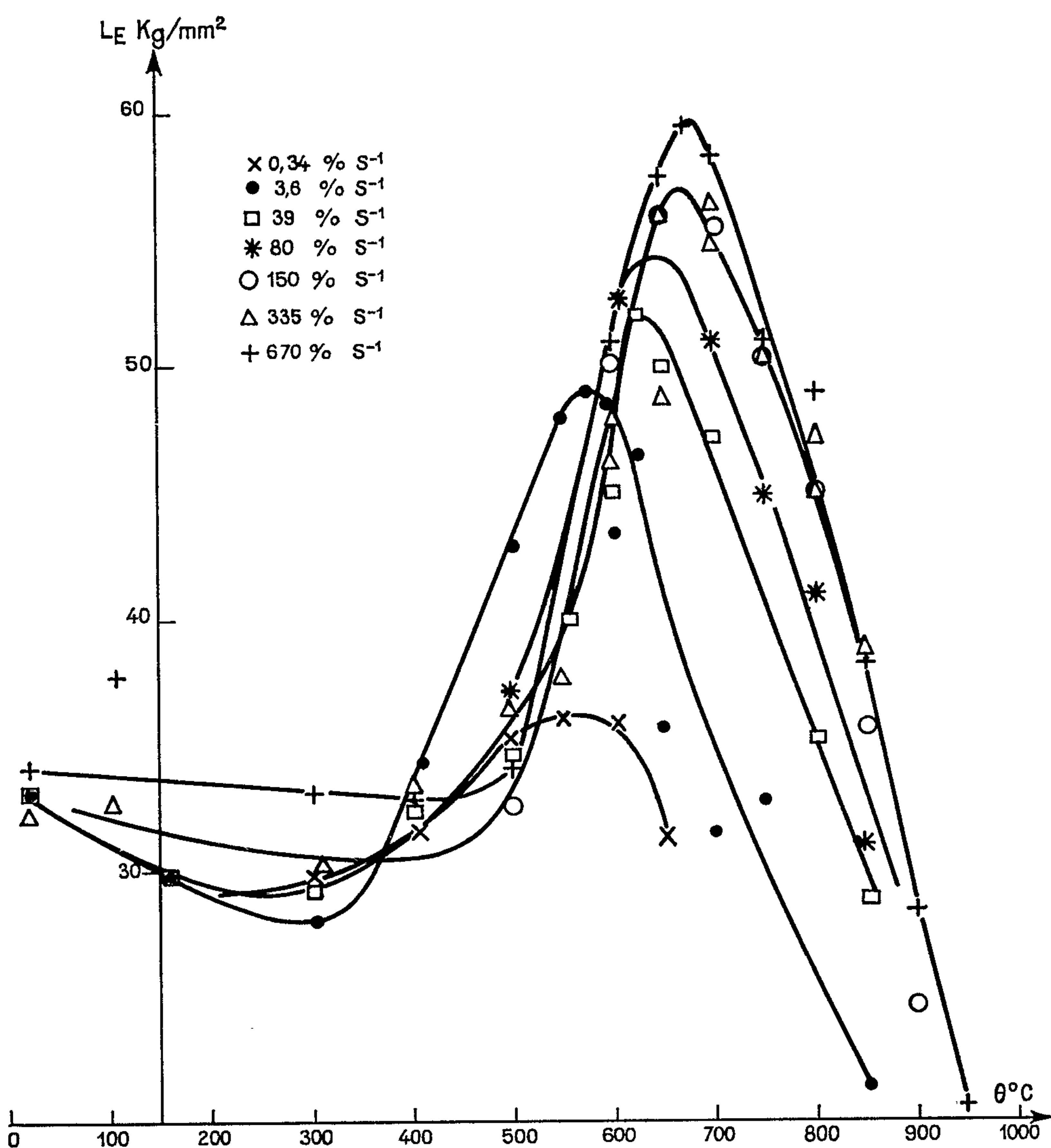


Fig. 1. — Fe-Al 40 recuit.

Limite élastique en fonction de la température d'essai à différentes vitesses de déformation.

que la courbe $\sigma_E = f(\theta)$ présente encore un pic dont le sommet correspond à une température de trempe de $\theta = 970$°C, donc bien différent du pic précédent. Un pic analogue se retrouve dans les courbes de dureté en fonction de la température de trempe.

L'existence de ce pic paraît confirmer les hypothèses ([4]) de Stoloff et Davies qui supposent qu'à des températures suffisamment élevées,

la distance entre dislocations de surstructures limitant la paroi antiphase devient telle que la paire se dissocie. Chaque partielle, en se déplaçant, provoque la création d'une nouvelle paroi antiphase de grande énergie.

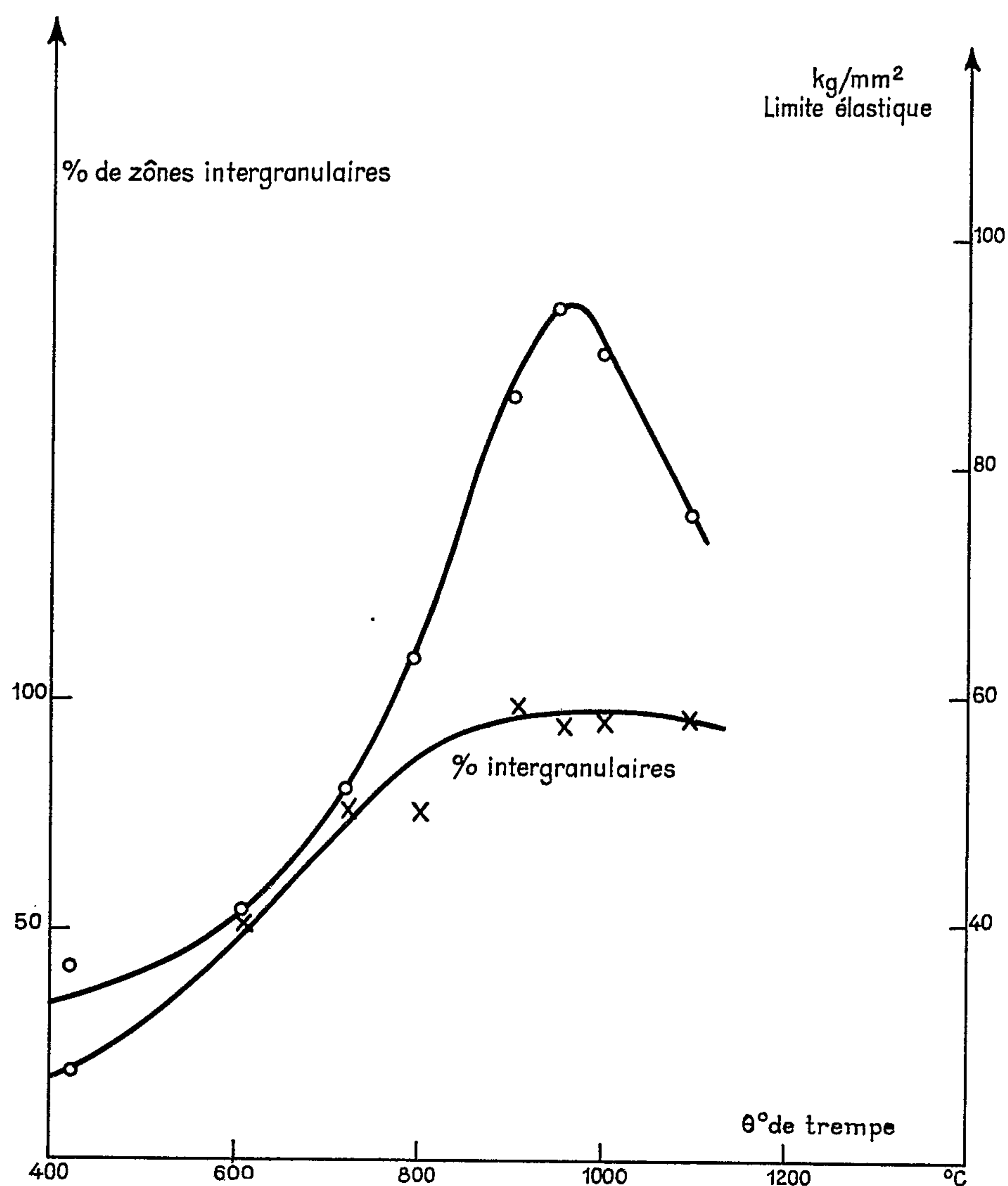


Fig. 2. — Fe-Al 40 recuit, trempé et rompu à l'ambiante.

Limite élastique en fonction de la température de trempe.

Le calcul ([3]) montre que le degré d'ordre correspondant à la dissociation de ces dislocations est d'environ 0,4 pour les dislocations vis et 0,15 pour les dislocations coin, ce qui correspondrait à des températures de 1000°C et 1050°C en prenant 1080°C pour température de transition ordre-désordre de l'alliage [Rudmann ([5])].

La température de 970°C observée pour ce pic est donc justifiée et l'on doit admettre que la trempe a réussi à maintenir à la température ambiante, tout au moins en partie, les îlots de désordre existant aux températures élevées autour des dislocations; comme lors des essais en température, l'examen des cassures montre un accroissement des ruptures intergranulaires au voisinage du pic.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) G. SAINFORT, P. MONTURAT, Mme PÉPIN, J. PETIT, G. CABANE et M. SALESSE, *Rev. Métall.*, 60-60 *bis*, 1963, p. 125.
(2) P. A. FLINN, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 145.
(3) P. MOINE, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Poitiers, 1965.
(4) STOLOFF et DAVIES, *Acta Met.*, mai 1964.
(5) P. S. RUDMANN, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 321.

(Laboratoire de Métallurgie physique, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.

MÉTALLURGIE. — *Purification et analyse du magnésium de zone fondue.*

Note (*) de Mme **Annick Lesbats**, MM. **Thierry Chaudron**, **Gilles Revel** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de la zone fondue convient à la purification ultime du magnésium; les impuretés dominantes des métaux déjà affinés industriellement, sauf le manganèse, étant déplacées par les passages de zone. L'obtention d'un métal de pureté plus grande encore repose le problème du creuset : il y a adhérence aux nacelles de graphite, donc, pollution en carbone. Il n'y a pas d'adhérence aux nacelles de fer, mais les analyses ont mis en évidence une pollution en fer d'autant plus notable que le métal de départ est plus pur.

Dans une Note précédente nous avons montré l'intérêt présenté par le magnésium purifié par « zone fondue », pour améliorer le rendement d'un organomagnésien ([1]). Des analyses par radioactivation, faites au Laboratoire de Vitry, permettent de préciser les possibilité d'élimination, par cette méthode, des impuretés principales des magnésiums déjà purifiés industriellement. Par ailleurs, ces analyses ont mis en évidence les risques de pollution occasionnés par les nacelles utilisées. Enfin ces analyses nous permettront de connaître l'influence spécifique des impuretés sur la préparation des organomagnésiens.

Dans un premier stade de nos recherches, nous avons appliqué en partie le schéma d'analyse mis au point pour le dosage des impuretés contenues dans l'aluminium de très haute pureté ([2]).

L'échantillon de magnésium (1 g environ), est décapé, après irradiation, dans un mélange alcool-acide chlorhydrique, puis il est pesé et dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. On précipite les éléments des sulfures insolubles en milieu acide chlorhydrique 5 N. Aucune modification au schéma proposé par M. Cuypers, dans sa thèse ([3]), n'a été apportée dans le traitement de ces sulfures. Les autres séparations chimiques sont effectuées par extractions par les solvants organiques ([4]) et par chromatographie sur résines. On sépare le fer et le gallium par extraction de leurs chlorures par l'éther. On extrait ensuite le zirconium, le hafnium et le thorium par la trifluoro-4,4,4 thiényl-1,2 butanedione-1,3 (TTA) en solution dans le xylène, puis le scandium par le *réactif précédent* (TTA), en solution dans le benzène.

On ajuste le pH de la solution à 0,5 et l'on effectue l'extraction des diéthyldithiocarbamates de nickel, de cobalt et de cadmium, ces trois éléments étant ensuite séparés par échanges d'ions sur résine anionique Dowex 1 ([5]). Le pH de la solution étant ajusté à 8,5 on extrait les diéthyldithiocarbamates de manganèse et de zinc par le chloroforme. L'hydroxyde de magnésium ne précipitant qu'à partir de pH 10, la présence de la matrice ne gêne pas au cours de toutes ces extractions successives. Le chrome est enfin dosé dans les solutions résiduelles.

TABLEAU I.

Essais de nacelle faits à partir du métal B.
(Concentration exprimée en 10^{-6} en poids.)

	Mg de départ (métal B).	Zone fondue après dix passages de zone à 20 mm/h. Nacelle de graphite. Milieu.	Nacelle de graphite. Queue.	Nacelle de fer. Milieu.	Nacelle de fer. Queue.
Cu.......	22	0,035	512	0,06	464
Co.......	< 0,05	≦ 0,01	–	≦ 0,01	≃ 1,5
Cr.......	0,07	0,25	–	0,06	–
Fe.......	96	7,8	320	79	255
Ga.......	–	≦ 0,01	20	≦ 0,04	11
Hf.......	≦ 0,003	≦ 0,0005	≦ 0,02	≦ 0,0005	≦ 0,02
Mn.......	304	304	170	293	160
Na.......	≃ 4	< 1	< 1	< 1	< 1
Sb.......	0,7	0,004	6,2	0,002	12,3
Sc.......	0,0006	≦ 0,0001	≦ 0,0005	≦ 0,0001	≦ 0,0005
Th.......	≦ 0,002	≦ 0,0005	≦ 0,002	≦ 0,0005	≦ 0,002
Zn.......	33	1	1013	0,53	660

TABLEAU II.

Essais de nacelles en fer faits à partir du métal C.
(Concentration exprimée en 10^{-6} en poids.)

	Mg de départ (métal C).	Zone fondue après dix passages à 20 mm/h. Nacelle de fer. Tête.	Nacelle de fer. Milieu.	Nacelle de fer. Queue.
Cu.......	0,03 à 0,4	0,003	0,085–0,042	0,3
Co.......	≦ 0,02	–	0,017	–
Cr.......	≦ 0,02	–	–	–
Fe.......	4 à 8	40	15	105
Ga.......	≦ 0,05	0,01	0,06	0,37
Hf.......	≦ 0,003	≦ 0,0008	≦ 0,0001	≦ 0,0003
Mn.......	0,12 à 4	0,5	0,7	0,6
Sb.......	0,004	≦ 0,0001	≦ 0,0002	–
Sc.......	≦ 0,0006	≦ 0,00003	≦ 0,00003	≦ 0,0002
Th.......	≦ 0,002	≦ 0,0004	≦ 0,0001	≦ 0,0001
Zn.......	112	1,8	25	115
W.......	≦ 0,04	≦ 0,002	≦ 0,003	≦ 0,01

Le silicium, le tellure, l'arsenic, le molybdène, l'argent, le zirconium, le nickel, le cadmium, le baryum, le rubidium, le strontium, le cæsium ont été recherchés dans le métal de zone (fondue milieu de barreau), les concentrations de toutes ces impuretés sont inférieures à la limite de détection (10^{-8} en poids pour la plupart).

Le dosage du sodium nécessite une irradiation spéciale.

En effet, les neutrons rapides créent, par la réaction $^{24}_{12}Mg\,(n, p)\ ^{24}_{11}Na^{\star}$ le même radioisotope que la réaction en neutrons thermiques sur le sodium $^{23}_{11}Na\ (n, \gamma)\ ^{24}_{11}Na^{\star}$. La réaction gênante crée, suivant les positions d'irradiation dans les piles, une radioactivité équivalente à une teneur appa-

rente de 1 à 10.10^{-6} de sodium. Le dosage de cet élément nécessite donc des conditions très précises d'irradiation et de mesures, telles que nous les avons mises au point pour le dosage du sodium dans l'aluminium (6).

Des essais synthétiques en cours ont pour but de mettre au point une analyse systématique du magnésium permettant d'effectuer une séparation du magnésium et de doser les éléments alcalins et alcalino-terreux. Cette analyse permettra, en outre, de préciser les limites de détection d'un grand nombre d'impuretés dans ce métal.

Nous avons soumis à la purification par zone fondue un magnésium déjà affiné industriellement par sublimation (métal B). Tous nos traitements de purification ont consisté en dix passages d'une zone fondue faits à une vitesse de 20 mm/h. L'emploi d'une installation à fonctionnement automatique nous garantit une très grande reproductibilité entre nos différents essais (7).

Le tableau I est relatif à deux traitements identiques conduits dans deux nacelles différentes. Les résultats rassemblés dans ce tableau mettent en évidence une pollution en fer pour le traitement effectué dans une nacelle de ce métal. Une quantité notable de fer est cependant drainée en queue du lingot. Ainsi le fer, très peu soluble dans le magnésium tant solide que liquide est une impureté directe.

Parmi les autres impuretés actuellement analysées, le cuivre, le gallium, l'antimoine, le zinc sont des impuretés directes faciles à éliminer. Le manganèse, par contre, est une impureté inverse et de ce fait son élimination ne peut être que très partielle.

La connaissance du comportement de ces impuretés doit nous guider dans le choix du métal à purifier par zone fondue. Ainsi au cours d'une deuxième série d'expériences nous avons soumis à un traitement identique un autre magnésium plus pur que le précédent notamment en manganèse et en fer (métal C).

Après traitement, les teneurs des différentes impuretés sont cette fois encore nettement abaissée, sauf en ce qui concerne le manganèse et le fer. Les teneurs en manganèse sont du même ordre de grandeur que dans le métal de départ, quant au fer nous constatons une pollution caractérisée.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) T. Chaudron et G. Revel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1957.
(2) N. Deschamps, Mlle A. Loeillot et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 682.
(3) M. Cuypers, *Thèse*, Paris, 1964; *Annales de Chimie*, sept.-oct. 1964.
(4) G. M. Morrison et H. Freiser, *Solvant extraction in analytical Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1957.
(5) K. A. Krauss et G. E. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1460.
(6) G. Revel, Mme A. Lesbats et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 148.
(7) G. Revel et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 201; *Colloque sur la fusion de zone et la cristallisation en colonne*, Karlsruhe, 1963, p. 181.

(*C. N. R. S., Centre d'Étude de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges Urbain, Vitry, Seine
et *Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée,*
7, rue Henri Dunan, Thiais, Seine.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Contribution à l'étude thermodynamique des diagrammes de phases à eutectique déporté.* Note (*) de Mme **Georgette Petot-Ervas**, MM. **Pierre Desré** et **Étienne Bonnier**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans l'étude des systèmes binaires comportant un eutectique très rapproché du point de fusion de l'élément le plus fusible, la précision des mesures expérimentales ne permet souvent pas de distinguer les coordonnées respectives de ces deux points; une estimation thermodynamique peut dans de nombreux cas, permettre une meilleure approche de la connaissance des diagrammes d'équilibre de phases.

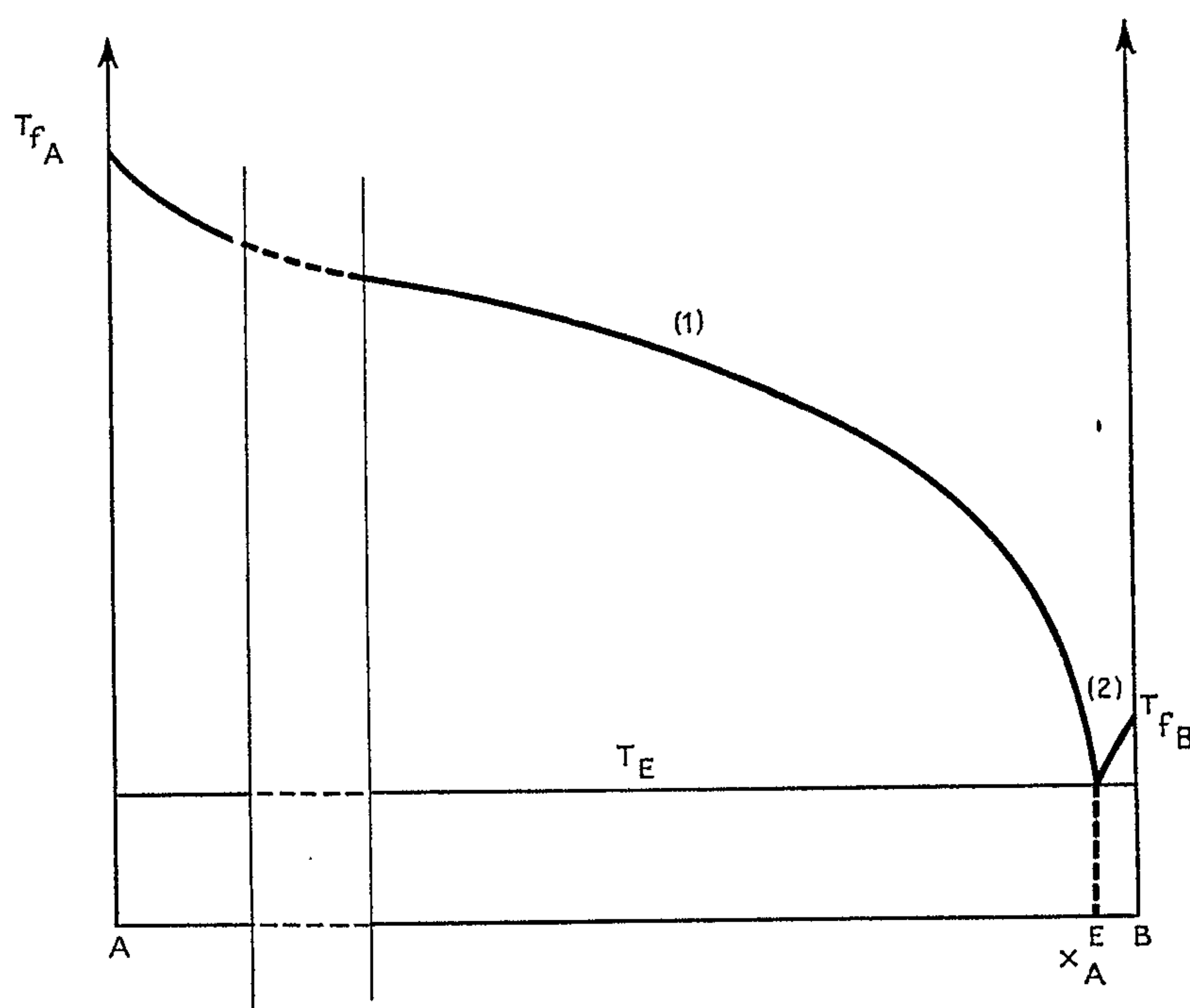
La présente étude concerne les systèmes binaires AB dont les diagrammes d'équilibre de phases sont du type représenté par la figure.

Estimation de la composition eutectique. — Au voisinage de la composition eutectique, nous admettrons que

$$a_B \simeq x_B \simeq 1, \qquad a_A \simeq \gamma_0 x_A.$$

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à la solution de titre eutectique, nous obtenons

$$(1) \qquad x_A^E \left(\frac{L_{f_A}}{T_{f_A}} + \overline{\Delta s}_{((A))}^{xs\infty} - R \ln x_A^E \right) \frac{dt}{dx_A} - x_B^E \frac{L_{f_B}}{T_{f_B}} \frac{dt}{dx_B} = 0.$$



Le long de la branche 2 du liquidus, l'équilibre des phases en présence conduit à la relation

$$\frac{dt}{dx_B} \simeq \frac{RT_E}{x_B} \frac{T_{f_B}}{L_{f_B}}.$$

Au voisinage du point eutectique, la branche 1 du liquidus est représentée [(1), (2)] par l'équation suivante :

$$\ln x_A = -\left(\frac{\overline{\Delta H}_A^{\infty} + L_{f_A}}{R}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{\overline{\Delta S}^{xs\infty}_{((A))}}{R} + \frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}}\right).$$

Par suite,

$$\frac{dT}{dx_A} \simeq \frac{RT_E^2}{x_A}\,\frac{1}{\overline{\Delta H}^{\infty}_{((A))} + L_{f_A}}.$$

En remplaçant dans la relation (1) dT/dx_B et dT/dx_A par leur valeur, on obtient en prenant comme état de référence le corps pur solide,

$$(2)\qquad RT_E \ln x_A^E = -\Delta\overline{G}^{xs\infty}_{((A))_T} + (T_E - T)\,\overline{\Delta S}^{xs\infty}_{((A))}.$$

Cette relation permet de calculer avec une précision satisfaisante la composition eutectique pour ces types de diagrammes.

Étude de la forme du liquidus. — L'un de nous (3) a montré que pour les systèmes présentant une déviation positive par rapport à l'idéalité, si $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$, le liquidus au voisinage de $x_A = 1$ est tel que d^2T/dx_A^2 est positif.

Étudions la forme de ce liquidus au voisinage de la composition eutectique :

La dérivée par rapport à x_A de la relation de Gibbs-Duhem appliquée à la solution de titre eutectique, peut s'écrire

$$(3)\qquad \frac{x_A^2\left(\dfrac{L_{f_A}}{T_{f_A}} + \overline{\Delta S}_{((A))}\right)^2}{RT}\,\frac{d^2t}{dx_A^2} = -2x_A^E\left(\frac{\partial\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}}{\partial x_A}\right)_{x_A=0} - \overline{\Delta S}^{xs\infty}_{((A))} + R\ln x_A^E - \frac{L_{f_A}}{T_{f_A}} + 2R - x_A^E\left(\frac{L_{f_A}}{T_{f_A}} + \overline{\Delta S}_{((A))}\right)\frac{d^2a_B}{dx_B^2}.$$

Pour les systèmes métalliques considérés, $\overline{\Delta S}^{xs\infty}_{((A))}$ et $(\partial\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}/\partial x_A)_{x_A=0}$ sont, en valeur absolue, du même ordre de grandeur, le premier étant positif et le second négatif.

En conséquence :

$$-2x_A^E\left(\frac{\partial\overline{\Delta S}^{xs}_{((A))}}{\partial x_A}\right)_{x_A=0} - \overline{\Delta S}^{xs\infty}_{((A))} < 0,$$

$R\ln x_A^E - (L_{f_A}/T_{f_A}) + 2R$ sera négatif si en particulier $R\ln x_A^E + 2R$ est négatif, soit : $x_A^E < 0{,}135$.

Si le système présente une déviation positive par rapport à l'idéalité, $(d^2a_B/dx_B^2)_{x_B=1}$ est positif, et par suite, d^2T/dx_A^2 ne peut être que négatif.

Par conséquent, les diagrammes de phases à eutectique déporté des systèmes binaires marquant une déviation positive par rapport à l'idéalité, et tels que $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$ et $x_A^E < 0{,}135$, ont un liquidus présentant au moins un point d'inflexion entre $x_A = 1$ et x_A^E.

Estimation de la température eutectique. — A la température eutectique, l'équilibre entre le liquide (A, B) et le constituant <B> pur, est traduit par la relation

$$\ln a_{B}^{T_E} = - L_{f_B} \frac{\Delta T}{RT_E T_{f_B}}, \qquad \text{avec} \quad \Delta T = T_{f_B} - T_E.$$

D'autre part, au voisinage de $x_A = 0$,

$$a_B = x_B\left(1 - \frac{b}{2} x_A^2 + \ldots\right), \qquad \text{avec} \quad b = -\frac{d^2 a_B}{dx_B^2}.$$

D'où

$$(4) \qquad b = \frac{2 L_{f_B}}{RT_E T_{f_B}} \frac{\Delta T}{x_A^2} - \frac{2}{x_A} + 1,$$

toujours négatif lorsque le système présente une déviation positive par rapport à l'idéalité.

Dans ce cas :

$$T_E > \frac{T_{f_B}}{1 + \dfrac{RT_{f_B}}{L_{f_B}} x_A^E}.$$

Par ailleurs, en remplaçant dans la relation (3) $d^2 a_B/dx_B^2$ par la valeur déduite de la relation (4), on obtient

$$\left(\frac{L_{f_A}}{T_{f_A}} + \overline{\Delta S}_{((A))}\right)\frac{d^2T}{dx_A^2} + 2\left(\frac{\partial \overline{\Delta S}_A^{xs}}{\partial x_A}\right)_{x_A=0} \frac{RT}{x_A\left(\dfrac{L_{f_A}}{T_{f_A}} + \overline{\Delta S}_{((A))}\right)} - \frac{2R^2T}{x_A^2\left(\dfrac{L_{f_A}}{T_{f_A}} + \overline{\Delta S}_{((A))}\right)}$$
$$= \frac{RT}{x_A^2} - \frac{RT}{x_A} - \frac{2L_{f_B}}{T_{f_B}} \frac{\Delta T}{x_A^3}.$$

Pour les systèmes considérés, on a vu précédemment que $(\partial \overline{\Delta S}_{((A))}^{xs}/\partial x_A)_{x_A=0}$ et d^2T/dx_A^2 sont négatifs au voisinage de la composition eutectique. Par suite,

$$T_E < \frac{T_{f_B}}{1 + \dfrac{RT_{f_B}}{2 L_{f_B}} x_A^E}.$$

Ainsi la température eutectique se trouve-t-elle cernée par deux valeurs qui peuvent être extrêmement proches l'une de l'autre,

$$\frac{T_{f_B}}{1 + \dfrac{RT_{f_B}}{L_{f_B}} x_A^E} < T_E < \frac{T_{f_B}}{1 + \dfrac{RT_{f_B}}{2 L_{f_B}} x_A^E}.$$

En conclusion, pour les systèmes binaires présentant un eutectique très déporté vers l'élément le plus fusible ($x_A^E < 0{,}135$) et une déviation

positive par rapport à l'idéalité, l'estimation des composition et température eutectiques peut être très précise. En outre, pour de tels systèmes, on peut affirmer que le liquidus présente au moins un point d'inflexion entre $x_A = 1$ et x_A^E si $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) O. J. Kleffa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4848-4850.
(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1049.
(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 706.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
18, rue Hoche, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photooxydations en séries hétérocycliques pentagonales. Le cas du tétraphényl-2.3.4.5 pyrrole. Un deuxième type d'union labile de l'oxygène à la matière carbonée : hydroperoxydes dissociables par émission à l'état libre de tout leur oxygène.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse** (*), **Guy Rio**, **André Ranjon** et **Olivier Pouchot**.

Les hydroperoxydes de lophine et de tétraphénylpyrrole sont dissociables, c'est-à-dire qu'ils émettent à l'état libre tout leur contenu d'oxygène (une molécule), avec régénération des substrats (lophine ou tétraphénylpyrrole). Les rendements de cette singulière réaction peuvent s'élever jusqu'à 70 %. Comme ces peroxydes s'obtiennent, par addition photochimique d'oxygène libre, c'est là un deuxième type d'union labile de l'oxygène à la matière carbonée, où l'oxygène est lié simultanément au carbone et à l'hydrogène, au lieu des liaisons uniquement carbonées des photooxydes acéniques. Théorie du phénomène. Luminescence de la dissociation.

Dans une étude antérieure [avec A. Étienne et J. Martel ([1]), ([2])] nous avions observé que la lophine (triphénylimidazole), I, fournissait par photooxydation un peroxyde, partiellement dissociable, auquel, en raison de son origine et de cette propriété, nous avions attribué notre formule usuelle des photooxydes des corps cyclopentadiéniques, II. Celle-ci était en accord avec les constitutions, minutieusement établies et confirmées par la suite [avec G. Rio et A. Ranjon ([3])] des divers produits dérivés.

Toutefois, nous avions alors fortement insisté sur notre surprise de trouver là un photooxyde aussi stable et aussi nettement dissociable, alors que, d'après les antécédents, l'asymétrie de son substrat aurait dû le déséquilibrer et que, surtout, le voisinage d'un hydrogène mobile aurait dû interdire le décrochage *à l'état libre* de la molécule d'oxygène.

Ce travail a été récemment repris dans deux laboratoires américains [L. Sonnenberg et D. M. White ([4]), E. H. White et M. J. Harding ([5])]; il en ressort que notre photooxyde présumé est en réalité l'hydroperoxyde isomère, III. De plus, le même corps a pu être obtenu par voie non photochimique.

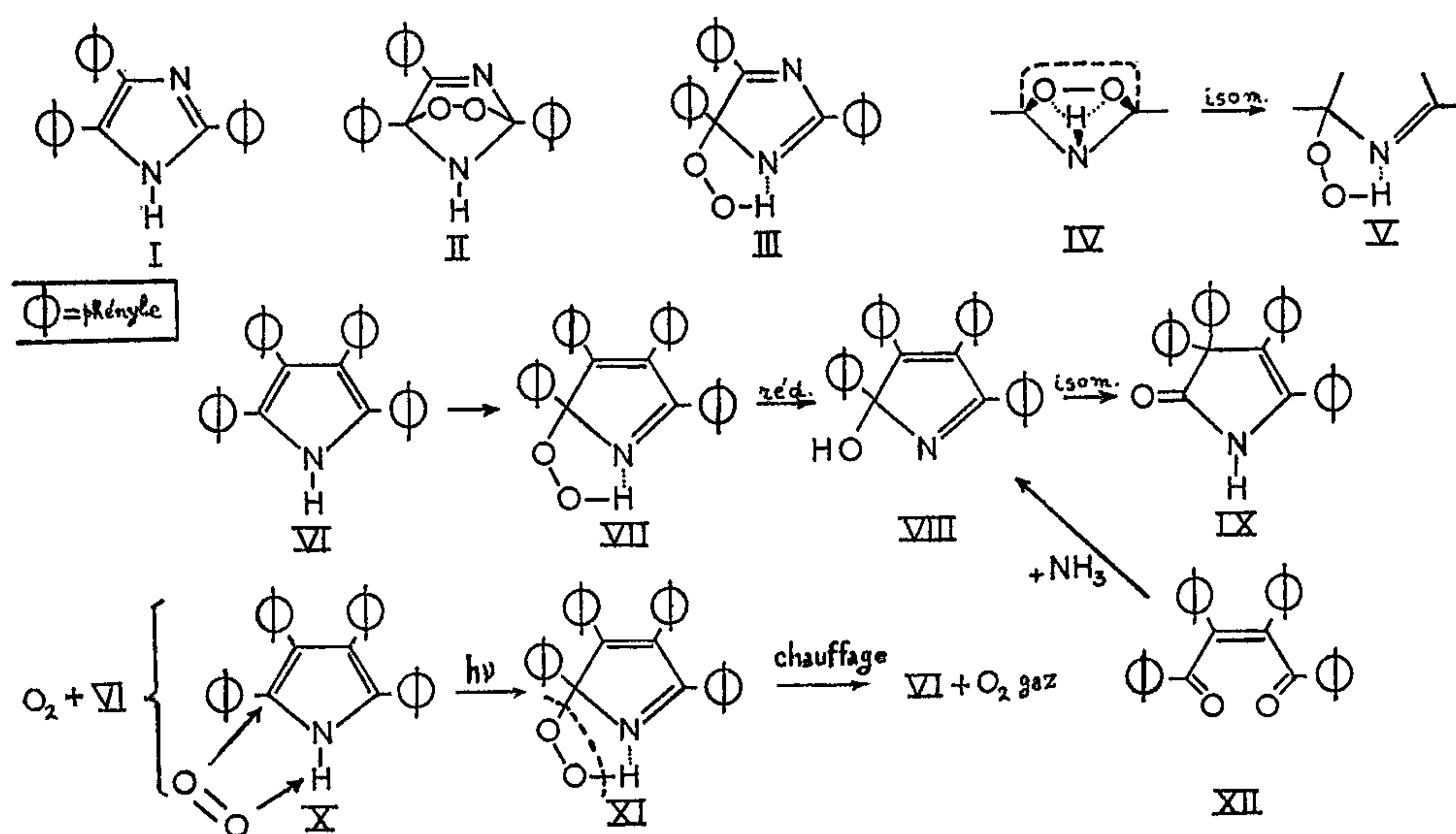
a. Ces résultats ont une grande importance pour la doctrine de la photooxydation des diènes conjuguées et, également, pour celle de l'union labile de l'oxygène aux corps carbonés. D'une part, en effet, pour la première fois l'addition photochimique de l'oxygène à un diène n'aurait pas une localisation pontale aux extrémités du système conjugué et se produirait donc suivant un autre mode d'activation. D'autre part, ce serait le premier exemple d'une dissociation *vraie* d'un hydroperoxyde, $ROOH \rightarrow RH + O_2$, c'est-à-dire abandon *total* de l'oxygène à l'état libre, alors que n'était concevable jusqu'ici que la libération d'un seul atome sur les deux, $ROOH \rightarrow ROH + 1/2\, O_2$, comme il en est pour le prototype, l'eau oxygénée elle-même, $HOOH \rightarrow HOH + 1/2\, O_2$.

La première de ces deux difficultés peut se résoudre simplement par l'hypothèse que la photooxydation suit son cours normal en donnant,

(*) Membre de l'Académie.

comme produit initial, le corps à formule pontale classique, II. Celui-ci subirait ultérieurement l'isomérisation en hydroperoxyde, III, facilitée peut-être par l'amorce d'une liaison hydrogène, IV à V. Nous proposons plus loin une autre interprétation, nous bornant ici à souligner que la production non photochimique du même hydroperoxyde n'est pas une preuve décisive de l'intervention d'un mécanisme nouveau pour la photooxydation.

Au contraire, la dissociation de l'hydroperoxyde est une franche nouveauté. Formellement, XI, elle consiste en un rapt de l'hydrogène à l'oxygène par l'azote, celui-ci ayant ainsi l'apparence de se montrer plus « oxydant » que l'oxygène à l'égard de l'hydrogène. Rappelons que



cette curieuse réaction atteint le taux considérable de 50 % en oxygène libre, et autant en lophine régénérée.

Avant d'en rechercher une explication valable nous n'avons pas manqué de nous assurer que le peroxyde préparé suivant notre ancienne méthode avait bien la formule III, fixée par les auteurs américains. De plus, nous avons tenu à vérifier sur un autre exemple que ce n'était pas là une exception liée à la nature particulière de la lophine.

De ce travail, qui est en cours de développement, nous extrayons ce qui concerne le tétraphénylpyrrole, VI. Effectivement, ce corps se photooxyde très régulièrement, en présence de sensibilisateur, pour donner, en rendements élevés (80 %), l'hydroperoxyde VII, correspondant à III. La dissociation thermique atteint un taux voisin de 70 % en oxygène pur et sensiblement autant en pyrrole régénéré, soit 20 % de plus que l'oxyde lophinique, ce qui classe le corps au rang des meilleurs photooxydes dissociables des séries acéniques.

Ainsi ce deuxième exemple, confirmant largement le précédent de la lophine, semble bien lier la dissociabilité d'un hydroperoxyde à la structure

azacyclopentadiénique. C'est dans cette voie que nous avons cherché une explication.

Notre raisonnement est calqué sur celui qui nous avait servi jadis [avec A. Étienne ([6])] à prévoir que le photooxyde, alors inconnu, du diphényl-anthracène devait se former, puis être dissociable. Voici, transposé dans le langage actuel, ce critère de dissociabilité d'un peroxyde : la séparation de l'oxygène à l'état libre sera possible si les deux électrons laissés découplés sur le support par la rupture des deux liaisons avec O_2 peuvent s'intégrer aussitôt dans un système résonnant de haute stabilité. Tel est le cas pour les deux hydroperoxydes en question, si l'on tient compte de la forte liaison hydrogène interne, manifestée par la spectrographie infrarouge [([4]), ([5]) et nous-mêmes dans le présent travail]. De la sorte, l'hydrogène se trouve en étroite relation de position avec l'azote; par suite, la rupture avec l'oxygène va le laisser en place, retenu au squelette par la forte résonance du cycle azapentadiénique, avec son « sextet aromatique » reconstitué (formules XI et VI). En bref, c'est l'ensemble du support, et non pas l'azote seul, qui prend à sa charge l'arrachement de l'hydrogène à l'oxygène.

Ceci posé, il devenait logique d'appliquer à la formation du peroxyde la première partie de notre raisonnement antérieur ([6]), celle qui avait fait prévoir chez les anthracènes la propriété, jusqu'alors insoupçonnée, de fixer une molécule d'oxygène à la lumière. Elle est explicitée, dans le cas des azacyclopentadiènes, par les formules X et XI.

Ce mécanisme fait, de l'hydroperoxyde, un photooxyde véritable, au lieu d'un produit d'évolution, et, de la réaction de formation, un type entièrement nouveau d'union labile de l'oxygène à la matière carbonée.

b. Observations sur cette théorie et ses conséquences. — 1° Elle explique le fait étonnant, souligné en tête de cette Note, que l'hydrogène mobile puisse être à la fois stabilisateur de la fonction peroxydique et régulateur de la libération de l'oxygène.

2° Il doit y avoir compétition entre les deux types de photooxydation, II et III, la seconde prenant le pas sur la première dans les deux cas étudiés. Ce point retient spécialement notre attention. Il est à remarquer d'ores et déjà que le remplacement de l'hydrogène à l'azote change diamétralement les conditions de l'effet photochimique.

3° Le même raisonnement s'applique évidemment, avec ses conséquences, aux autres azacyclopentadiènes, et, sans doute, d'une manière plus générale, aux corps azacycliques, où le motif =C—NH— est fermé par une chaîne en résonance avec lui, comme dans l'azépine par exemple.

c. Données expérimentales. — La photooxydation du tétraphényl-pyrrole avait déjà été étudiée par J. Martel [([2]), ([7])] qui n'avait obtenu, sans sensibilisateur, que des résines non peroxydiques. Puis H. H. Wasserman et A. Liberles ([8]), par une irradiation sensibilisée très prolongée,

avaient obtenu des composés qui sont vraisemblablement des produits de transformation de l'hydroperoxyde.

Hydroperoxy-2 tétraphényl-2.3.4.5 H-2 pyrrolénine, VII. — Irradiation (5 à 10 mn) par des lampes à incandescence (3 kW) de solutions chloroformiques ou méthanoliques de tétraphénylpyrrole en présence de bleu de méthylène ou d'hétérocoerdianthrone (dibenzo-1.2.7.8 pérylène-quinone-3.9).

$C_{28}H_{21}NO_2$, F_{inst} 170-172° (déc.); λ_{max} 242 mμ (ε 22 000), inflexion vers 310 mμ (ε 6 000) (éther); ν(OH) 2 800 cm^{-1} (liaison hydrogène intramoléculaire), ν(C=N) 1630 cm^{-1} ($CHCl_3$).

La dissociation thermique donne, en plus de 70 % environ d'oxygène pur et du tétraphénylpyrrole régénéré (environ 60 %), 10 % de tétraphényl-3.3.4.5 pyrrolinone-2, IX.

La structure de l'hydroperoxyde a été démontrée par la réduction douce de celui-ci en dérivé hydroxylé correspondant, VIII, qu'on a obtenu également par réaction de l'ammoniac éthanolique à 55° sur le *cis*-dibenzoylstilbène, XII.

Hydroxy-2 tétraphényl-2.3.4.5 H-2 pyrrolénine, VIII. — $C_{28}H_{21}NO$, F_{inst} 204-205°, resolidification par suite de l'isomérisation en tétraphényl-pyrrolinone, IX, F_{inst} 214-215° (9); λ_{max} 242 mμ (ε 26 000), inflexion vers 310 mμ (ε 6 000) (éther); ν(OH) 3 560, 3 150 et 2 820 cm^{-1}, ν(C=N) 1630 cm^{-1} ($CHCl_3$).

d. LUMINESCENCE. — La décomposition thermique d'un certain nombre de photooxydes d'acènes est chimiluminescente (10). Celle de l'hydroperoxyde dérivé de la lophine, III, l'est également, comme l'avait observé Martel (2b); les auteurs américains [(4), (5)] ont retrouvé cette particularité. La chimiluminescence produite pendant l'autoxydation alcaline de la lophine, connue depuis longtemps (11), est semblable à celle de l'isomérisation alcaline de l'hydroperoxyde III [(4), (5)].

Dans le cas du tétraphénylpyrrole, seule une faible luminescence jaunâtre a été observée lors de la thermolyse de l'hydroperoxyde VII.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. MARTEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 970; CH. DUFRAISSE et J. MARTEL, *Ibid.*, 244, 1957, p. 3106; 245, 1957, p. 457.
(2) *a*. J. MARTEL, *Thèse Docteur-ingénieur*, Paris, 1958; *b*. *Ibid.*, p. 52.
(3) CH. DUFRAISSE, G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1337; G. RIO et A. RANJON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 543.
(4) J. SONNENBERG et D. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5685.
(5) E. H. WHITE et M. J. HARDING, *Ibid.*, p. 5687.
(6) CH. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 280.
(7) J. MARTEL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 626.
(8) H. H. WASSERMAN et A. LIBERLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2086; A. LIBERLES, *Thèse*, Université Yale, 1960.
(9) F. KLINGEMANN et W. F. LAYCOCK, *J. Chem. Soc.*, 59, 1891, p. 140.
(10) *Voir* notamment : CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et L. BUTLER, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 101; CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, *Ibid.*, 208, 1939, p. 1822; 209, 1939, p. 516; CH. DUFRAISSE, J. RIGAUDY, J.-J. BASSELIER et NGUYEN KIM CUONG, *Ibid.*, 260, 1965, p. 5031.
(11) BR. RADZISZEWSKI, *Berichte*, 10, 1877, p. 70.

(*Collège de France, place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction des acides α et β-silicomolybdiques en milieu faiblement acide.* Note (*) de M. **René Massart**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la suite d'un travail antérieur dans lequel on montre qu'on peut réduire à l'état pentavalent 2 ($n = 2$) ou 4 ($n = 4$) des atomes Mo (sur les 12) des acides α et β-silicomolybdiques, nous avons montré l'existence de dérivés α ($n = 6$) et β ($n = 6$) qui ne sont stables qu'à partir de pH 4.

L'étude de la réduction des acides α et β-silicomolybdiques a montré, en milieu acide, l'existence de deux composés réduits à $n = 2$ et à $n = 4$ dans chaque série isomère ([1]), n désignant le nombre d'atomes de molybdène réduits à l'état pentavalent sur les 12 au total. De plus, l'étude polarographique des acides α et β-silicomolybdiques sur électrode de platine tournante indique l'existence de composés réduits à $n = 6$ ([2]).

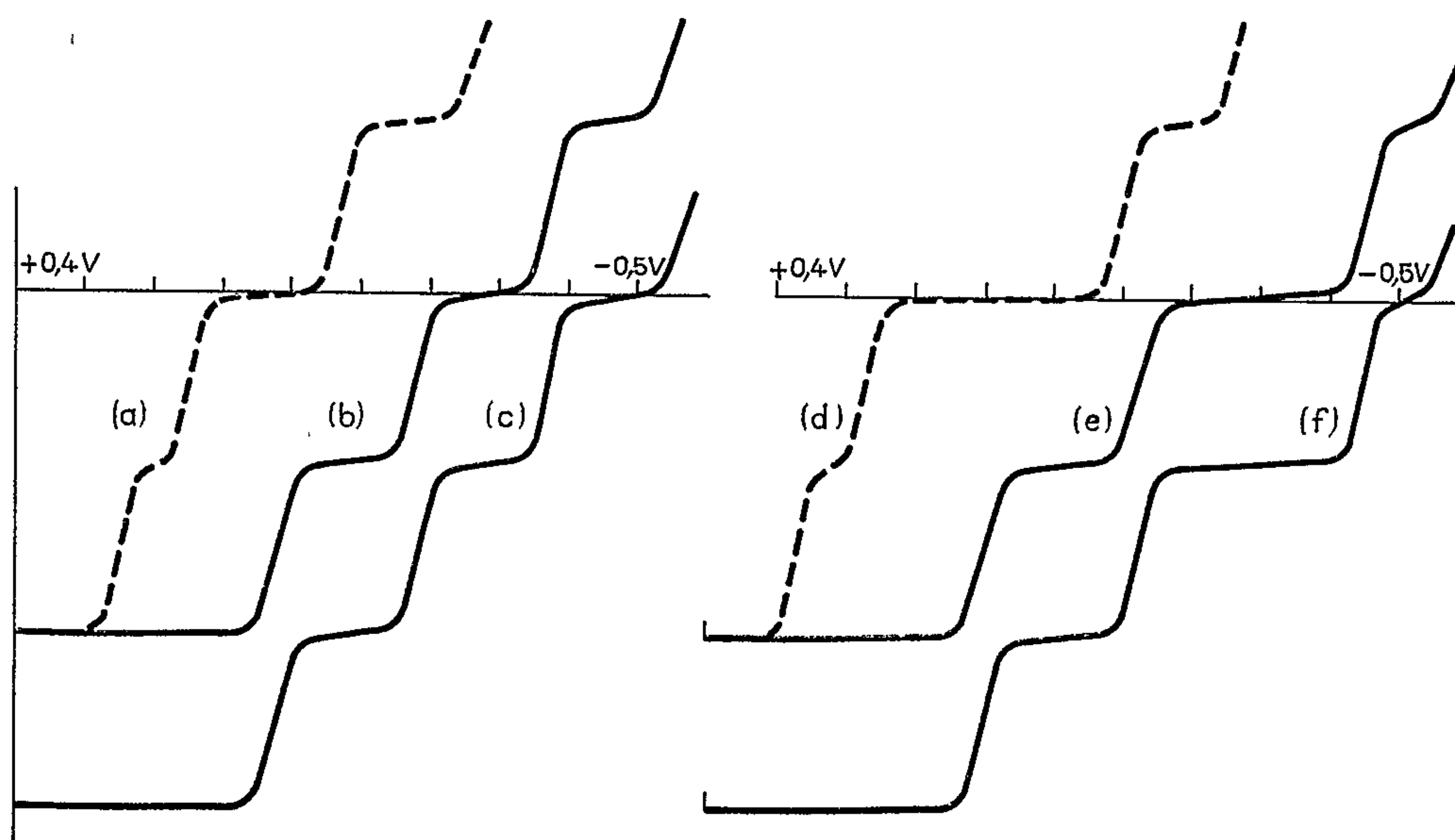


Fig. 1.

Des études systématiques de réduction ont montré que ces dérivés réduits à $n = 6$ ne sont stables qu'à partir de pH 4. Nous avons donc été amené à effectuer la polarographie de l'acide α-silicomolybdique réduit $n = 4$ en milieu moins acide.

En solution eau-alcool à 50 %, en milieu HCl M/2, les $E_{1/2}$ des trois vagues sont respectivement + 0,25, + 0,17 et — 0,07 V par rapport à l'électrode au calomel saturée, la décharge de l'hydrogène s'effectuant à — 0,25 V (*fig.* 1, courbe *a*). En tampon acétique, la hauteur du polarogramme est identique, mais les $E_{1/2}$ des trois vagues sont passés à + 0,02, — 0,18 et — 0,37 V, la décharge de l'hydrogène s'effectuant maintenant à — 0,55 V (*fig.* 1, courbe *b*).

Le même phénomène s'observe pour l'acide β-silicomolybdique réduit $n = 4$ dans le même milieu eau-alcool à 50 % en volume. Les $E_{1/2}$ varient de $+0,37$, $+0,27$ et $-0,1$ V en milieu HCl M/2 (*fig.* 1, courbe *d*) à $+0,1$, $-0,12$ et $-0,45$ V en tampon acétique (*fig.* 1, courbe *a*).

La vague polarographique de réduction $n = 4 \rightarrow n = 6$ ayant un $E_{1/2} = -0,37$ V, la réduction électrolytique de l'acide réduit $n = 4$ est effectuée à un potentiel cathodique imposé de $-0,5$ V par rapport à l'électrode au calomel saturée. Nous utilisons comme cathode, soit le platine, soit le mercure, l'acide réduit $n = 4$ n'étant pas attaqué par le

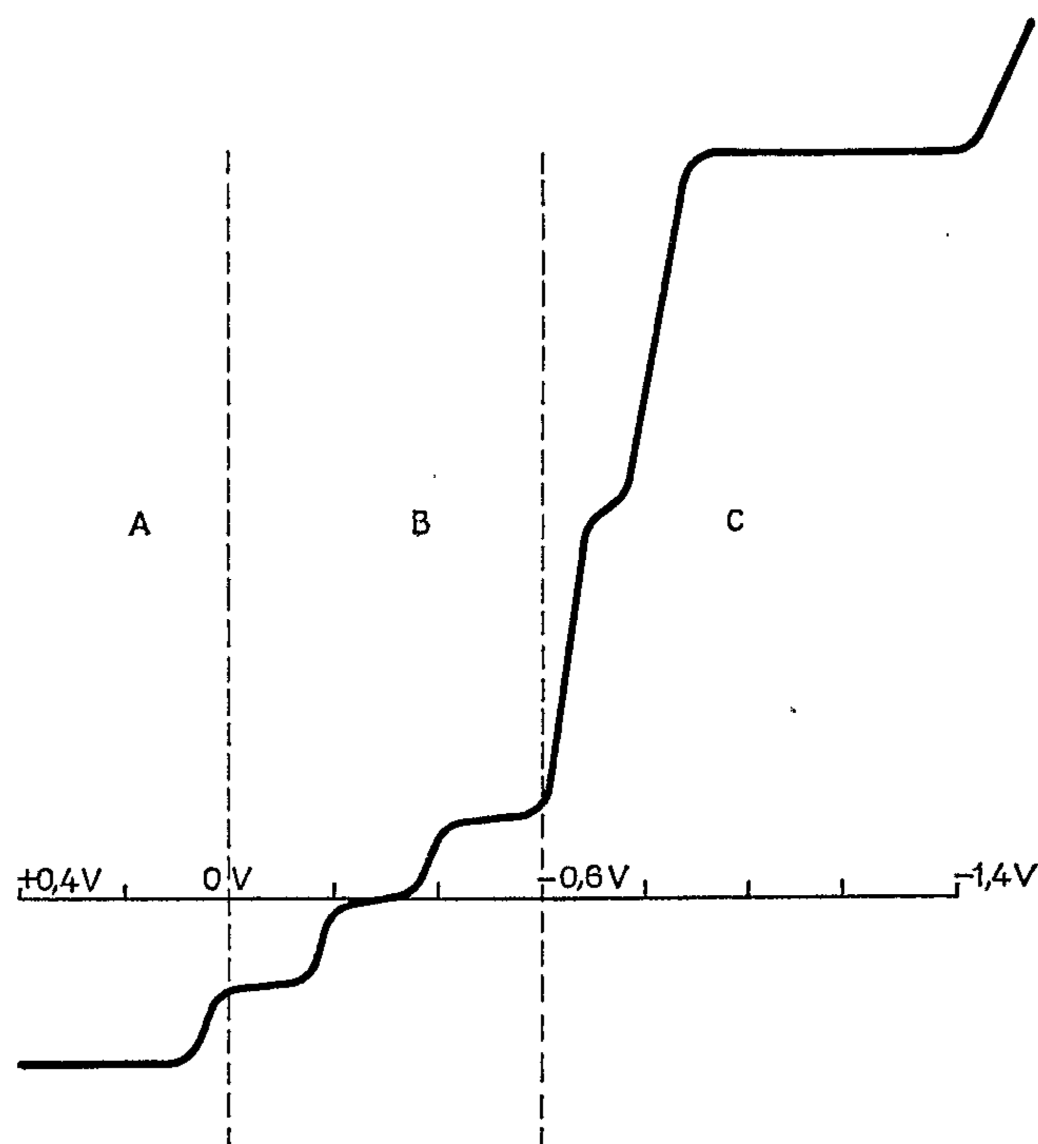


Fig. 2.

mercure, contrairement à l'acide non réduit. L'avancement de la réduction est suivi par titrage de prise d'essai par $KMnO_4$. L'existence du composé réduit $n = 6$ se traduit par des points d'équivalence très nets sur les courbes donnant le potentiel redox ou la densité optique en fonction de n (*fig.* 3, courbes *a* et *a'*). Le spectre d'absorption est donné sur la figure 4, où k représente le coefficient d'absorption rapportée à 1 cm et au molybdène réduit. D'autre part, sur le polarogramme, la vague de passage $n = 4 \rightarrow n = 6$ est devenue anodique (*fig.* 1, courbe *c*).

Notons toutefois que ce composé réduit $n = 6$ n'est pas stable au-dessus de 0°C, et se transforme lentement à température ordinaire.

Effectuée dans les mêmes conditions que l'acide α réduit $n = 4$, l'étude de la réduction de l'acide β, $n = 4$ en $n = 6$, se traduit également par des points d'équivalence sur les courbes donnant le potentiel redox et la densité

optique en fonction de n (*fig.* 3, courbes b et b'). De même que dans le cas de la série α, le polarogramme de l'acide β réduit $n = 6$ comporte trois vagues anodiques, chacune correspondant à une réduction par deux électrons (*fig.* 1, courbe f).

Les sels de potassium des acides silicomolybdiques réduits $\alpha(n = 6)$ et $\beta(n = 6)$ ont été isolés par précipitation en solution saturée en acétate

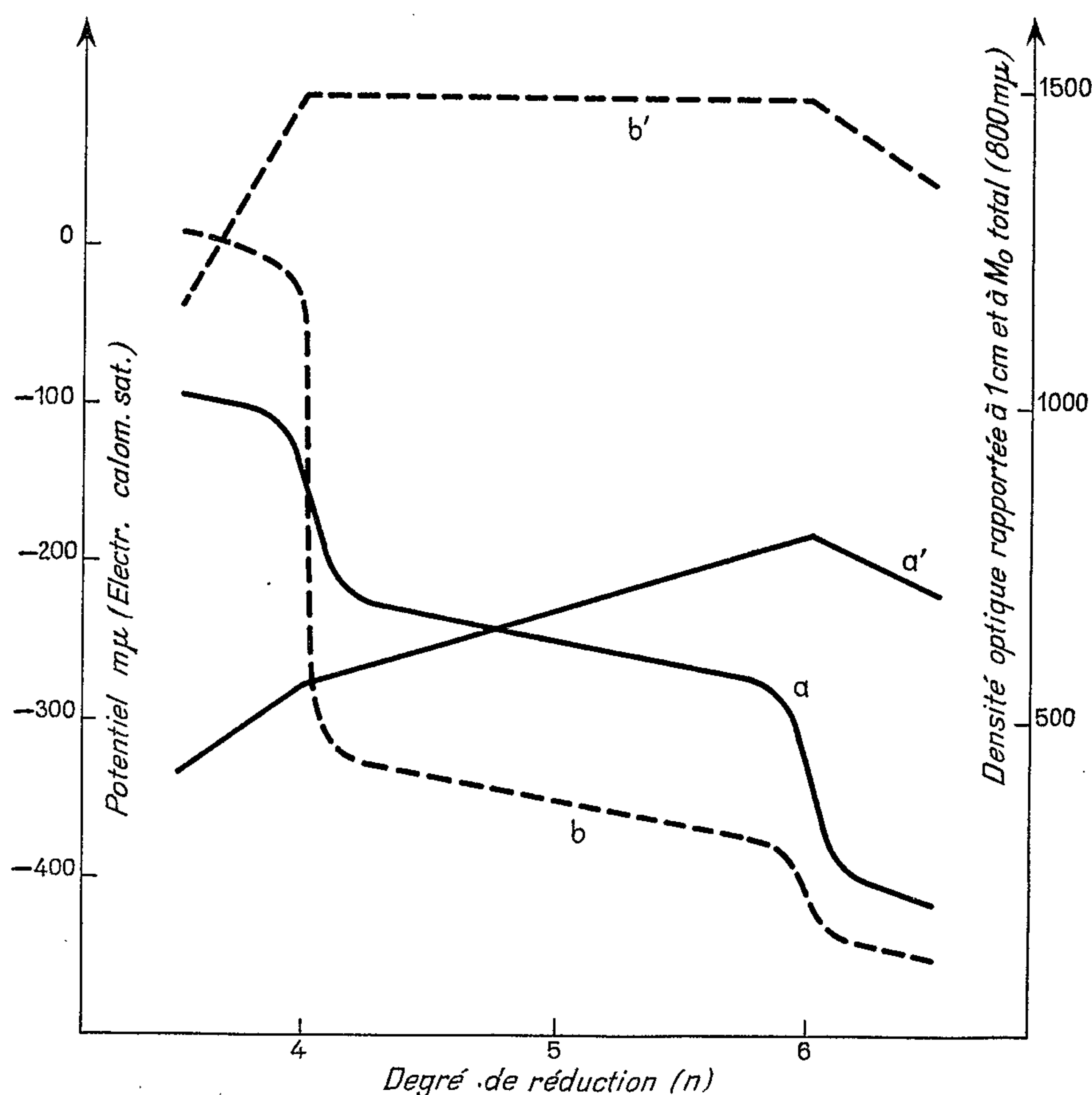


Fig. 3.

de potassium. Leur dosage, suivant une méthode précédemment décrite ([3]), donne des rapports

$$\frac{Mo^{V}}{Mo\ total} = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \frac{Mo}{Si} = \frac{12}{1}.$$

Nous avons dit que l'interprétation des polarogrammes avec électrode à gouttes pouvait être rendue difficile en raison de l'attaque du mercure. Les dérivés réduits $n = 4$ ne possédant pas cet inconvénient nous avons pensé qu'une comparaison de leurs polarogrammes avec les deux sortes d'électrodes serait fructueuse. Nous avons opéré sur l'acide α, en milieu alcool-tampon acétique car on y dispose d'une zone de potentiels commune aux deux électrodes ([4]) :

a. dans une première zone, de + 0,4 à 0 V, seul le platine permet d'obtenir la vague d'oxydation $n = 2 \rightarrow n = 0$ ($E_{1/2} = + 0,02$ V) (*fig.* 2, zone A);

b. dans un deuxième intervalle allant de 0 à — 0,6 V, et où l'on observe la vague d'oxydation $n = 4 \rightarrow n = 2$ ($E_{1/2} = - 0,18$ V) et la vague de réduction $n = 4 \rightarrow n = 6$ ($E_{1/2} = - 0,37$ V) les courbes obtenues avec les

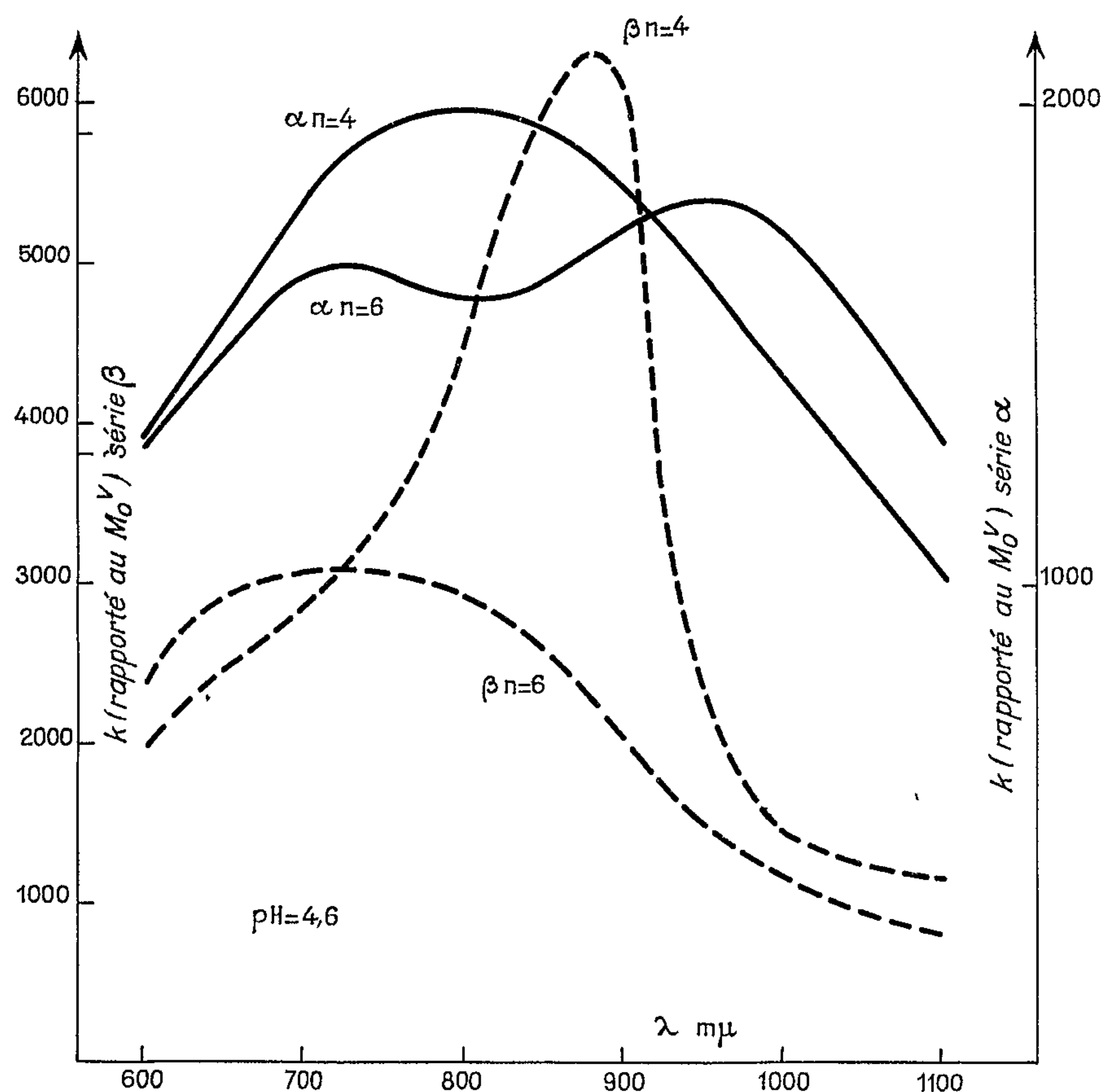


Fig. 4.

deux électrodes se superposent exactement (si, bien entendu, les sensibilités sont convenablement ajustées) (*fig.* 2, zone B);

c. au-delà de — 0,6 V, le platine devient inutilisable à cause de la décharge de l'hydrogène, et seul le mercure convient. On observe deux vagues ($E_{1/2} = -$ 0,63 et — 0,78 V), analogues à celles obtenues (sur mercure) avec l'acide non réduit en milieu acide, mais décalées en raison de la différence d'acidité (*fig.* 2, zone *c*). Leur signification est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) P. Souchay et R. Massart, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1699.
(2) R. Massart et P. Souchay, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1297.
(3) R. Massart et P. Souchay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4671.
(4) P. Souchay, R. Massart et M. Biquard, 8e *I. C. C. C.*, Vienne, 1964, Abst. p. 394.

(*Laboratoire de Chimie PCB IV, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la non-stœchiométrie de l'aluminate de zinc et sur la formation de phases métastables dans le système* Al_2O_3-ZnO. Note (*) de M. **François Colin** et Mlle **Jeanine Thery**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les phénomènes de non-stœchiométrie dans les spinelles à base d'alumine ont été étudiés dans plusieurs publications précédentes [(1), (2)]. Dans les systèmes Al_2O_3-MgO et Al_2O_3-NiO notamment, on observe à haute température l'existence d'une phase spinelle d'étendue importante (phase γ)

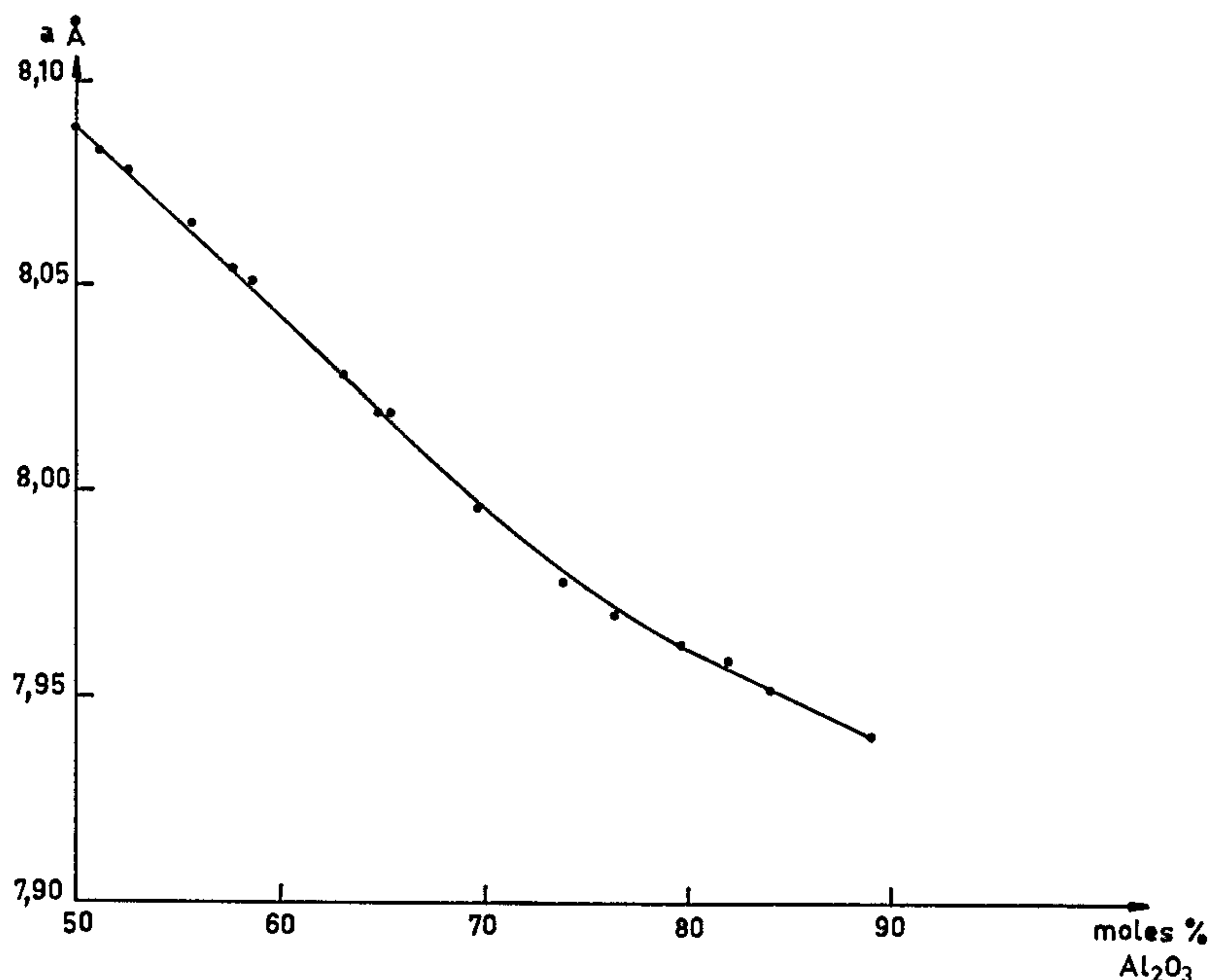


Fig. 1. — Variation en fonction de la composition du paramètre cristallin de la phase spinelle du système Al_2O_3-ZnO.

et d'une phase δ (type $Al_2O_3\delta$). A plus basse température, ces phases se décomposent en donnant naissance transitoirement à une phase monoclinique métastable dont la structure dérive de celle du spinelle (3).

Dans cette Note nous nous proposons d'étudier, d'une part le phénomène de non-stœchiométrie dans l'aluminate de zinc, d'autre part la formation de phases métastables au cours de la décomposition des spinelles non-stœchiométriques.

1° Nous préparons le composé $ZnAl_2O_4$ par réaction à l'état solide à 1000°C entre l'alumine $Al_2O_3\alpha$ et l'oxyde de zinc ZnO. La structure de l'aluminate $ZnAl_2O_4$ est de type spinelle normal. Le paramètre est $a = 8{,}088$ Å.

Par chauffage à des températures supérieures à 1200°C, on observe une sublimation partielle de l'oxyde de zinc que nous avons évaluée par mesure de la perte de poids de l'échantillon. Simultanément, on observe

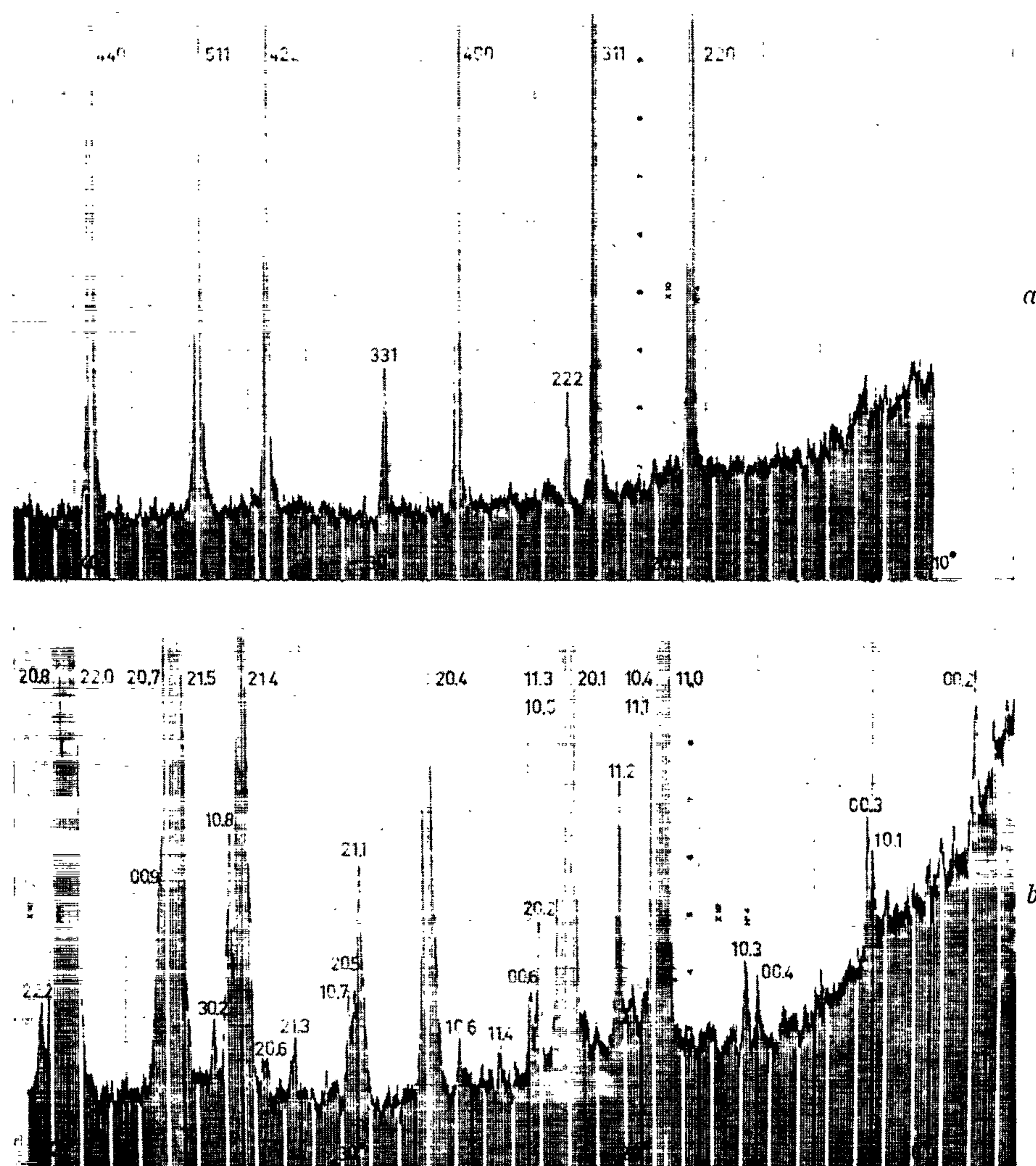


Fig. 2. — Diagrammes de Debye et Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda K_\alpha Co$) : (*a*) d'une phase spinelle non stœchiométrique de formule 2,7 Al_2O_3, ZnO; (*b*) de la phase φ_1.

une évolution continue du diagramme de Debye et Scherrer de l'aluminate, qui se traduit :

a. par un déplacement des raies indiquant une diminution du paramètre cristallin;

b. par une variation de l'intensité relative des différentes interférences [notamment une inversion des intensités des raies (400) et (331)] indiquant l'élimination du zinc des sites tétraédriques.

A chaque température l'élimination de zinc se poursuit jusqu'à la composition limite du domaine d'homogénéité de la phase.

	1200°C.	1400°C.	1500°C.	1600°C.
a (Å)..............	8,084	8,077	8,060	8,004
Al_2O_3 (%)..........	50,7	52,6	56,6	68

Aux températures supérieures à 1 600°C, l'élimination de zinc ne s'effectue pas d'une manière homogène : l'alumine α apparaît très rapidement. Au voisinage de la température de fusion (1 900°C) le spinelle non-stœchiométrique possède un paramètre $a = 7,94$ Å ce qui correspond à une composition limite de 89 % Al_2O_3 environ (*fig.* 1).

2° Les phases spinelles non-stœchiométriques se décomposent à température moyenne (entre 850 et 1 200°C) en donnant naissance à l'aluminate sensiblement stœchiométrique et à l'alumine α. Mais au cours de cette décomposition, il se forme transitoirement des phases métastables différentes suivant la composition de l'aluminate initial. Trois phases ont été identifiées. Nous les désignons par φ_1, φ_2, φ_3.

a. Phase φ_1. — Elle peut être préparée pure par chauffage entre 850 et 950°C d'une phase spinelle de formule 2,7 Al_2O_3, ZnO. Son diagramme de Debye et Scherrer (*fig.* 2) se déduit de celui du spinelle d'une part par dédoublement d'un certain nombre de raies, d'autre part par l'apparition d'interférences supplémentaires. Il peut être interprété en admettant l'existence d'une maille hexagonale de paramètres

$$a = 5,679 \text{ Å}, \quad c = 13,71 \text{ Å}.$$

Cette structure est tout à fait comparable à celle de l'alumine χ ($a = 5,56$ Å; $c = 13,44$ Å) et résulte d'une déformation de la maille spinelle.

b. Phase φ_2. — Nous n'avons pu l'obtenir à l'état pur. Elle résulte de la décomposition de la phase φ_1 entre 950 et 1150°C. Nous avons pu évaluer sa composition par analyse par rayons X : elle est voisine de 3 Al_2O_3, ZnO. La structure de cette phase semble dériver également de la structure spinelle.

c. Phase φ_3. — Elle résulte de la décomposition de phases spinelles très riches en alumine (Al_2O_3 % > 75) entre 850 et 1200°C; elle apparaît alors mélangée au spinelle saturé en alumine à la température considérée.

Dans une prochaine publication nous décrirons une méthode de préparation de cette phase pure. Nous pourrons ainsi déterminer sa structure et sa composition.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) A. M. Lejus et R. Collongues, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2780.

(2) A. M. Lejus, *Thèse*, Paris, 1964; *Revue Hautes Tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 53.

(3) A. M. Lejus et R. Collongues, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 65.

(*Laboratoire des hautes températures*
du Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de bronzes oxygènes de vanadium et d'ammonium*. Note (*) de MM. **Alfred Deschanvres**, **Gérard Nouet** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde VO_2 réagit avec l'hexavanadate d'ammonium pour donner une nouvelle famille de bronzes $(NH_4)V_{3+x}O_{8+2x}$.
Par décomposition thermique sous vide du métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 sont obtenus successivement : hexavanadate d'ammonium, bronzes de vanadium et d'ammonium, phase VO_2, yH_2O et oxyde VO_2 monoclinique.

L'étude des réactions en phase solide dans le système ternaire Me-NH_4-O, où Me est un métal de transition, peut présenter des particularités intéressantes dues aux propriétés réductrices du cation ammonium. Par exemple, lors de la décomposition thermique du paratungstate d'ammonium, Neugebauer [1] a mis en évidence et identifié le bronze du tungstène et d'ammonium $WO_3(H_2O)_{0,11}(NH_4)_{0,06}$; dans la première partie de notre travail, nous avons essayé de préparer des bronzes d'ammonium et de vanadium analogues aux bronzes de la série $M_xV_2O_5$ obtenus, caractérisés et étudiés par A. D. Wadsley [2] et A. Hardy, J. Galy, A. Casalot et M. Pouchard [3].

L'oxyde VO_2 ne réagit pas directement sur NH_4VO_3, en effet le métavanadate se décompose avant qu'il y ait eu réaction; l'hexavanadate d'ammonium $(NH_4)_2V_6O_{16}$ étant plus stable que le métavanadate nous avons étudié ses réactions avec VO_2 en ampoule de verre scellée sous vide. Si l'on appelle $2x$ le nombre de moles de VO_2 par mole d'hexavanadate, on obtient les résultats suivants :

— Pour $0{,}01 < x < 1$, on obtient à 250°C une série de composés nouveaux caractérisés par des diagrammes de rayons X identiques :



$$(NH_4)_2V_6O_{16} + 2x\,VO_2 \rightarrow 2\,NH_4V_{3+x}O_{8+2x};$$

— Pour $x > 1$, VO_2 reste en excès. Notons que la valeur $x = 0{,}01$ correspond au seuil de sensibilité de notre analyse radiocristallographique et que ces réactions se font avec conservation rigoureuse de la masse.

A partir du mélange : $V_2O_5 + VO_2 + NH_4VO_3$ on obtient le bronze limite $NH_4V_4O_{10}$; de plus, V_2O_5 ne réagit pas sur ce composé pour donner des bronzes du type $M_xV_2O_5$ moins riches en ammonium.

Les composés obtenus se présentent sous forme de poudre ayant l'aspect de bronze, allant du vert au bleu. Les principales réflexions correspondent aux distances interréticulaires (tableau I).

Nous avons ensuite étudié la décomposition thermique sous vide du métavanadate d'ammonium. Nous confirmons la décomposition intermédiaire en hexavanadate $(NH_4)_2V_6O_{16}$, mise en évidence par J. Lamure et Colin [(4), (5)], à l'air, vers 180°C.

TABLEAU I.

d_{hkl}	9,56.	4,76.	4,51.	3,49.	3,22.	3,17.	2,89.	2,87.
I	TF	tf	tf	F	m	m	m (—)	m (—)
d_{hkl}	2,67.	2,63.	2,46.	2,38.	1,93.	1,89.	1,836.	
I	f	mF	m	m	m	f	mF	
d_{hkl}	1,805.	1,655.	1,588.	1,554.	1,512.	1,485.	1,452.	
I	f	f	m	f	m	f	m	

A plus haute température, vers 230°C, l'hexavanadate est décomposé sans intermédiaire en bronze de composition limite $NH_4V_4O_{10}$



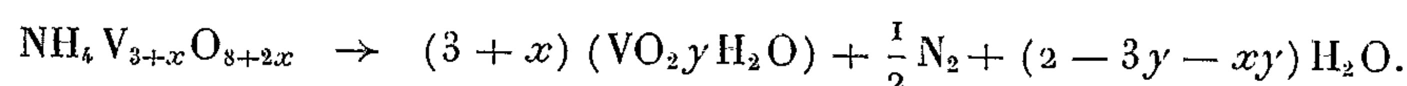
$$2(NH_4)_2V_6H_{16} \rightarrow 3NH_4V_4O_{10} + \frac{1}{2}N_2 + 2H_2O,$$

puis $NH_4V_4O_{10}$ donne à 300-350°C sous vide, une nouvelle phase de composition VO_2, yH_2O (avec $y_{max} = 0,04\ H_2O$) dont les principales réflexions sont les suivantes :

d_{hkl}	6,16.	5,75.	3,51.	3,06.	2,95.	2,64.	2,04.	2,00.	1,84.	1,55.
I	f	mf	TF	f	m	m +	tf	m +	m +	mf

L'aspect général du diagramme de rayons X est voisin de celui des bronzes d'ammonium.

Notons d'ailleurs que tous les bronzes d'ammonium subissent sous vide une décomposition analogue.



$$NH_4V_{3+x}O_{8+2x} \rightarrow (3+x)(VO_2yH_2O) + \frac{1}{2}N_2 + (2 - 3y - xy)H_2O.$$

Enfin la phase VO_2, yH_2O chauffée à 500°C donne l'oxyde (VO_2) monoclinique sans intermédiaire.

L'étude des spectres d'absorption infrarouge de ces composés confirme ces résultats, les bronzes d'ammonium présentent deux bandes d'absorption : l'une à la fréquence $\nu = 1400\ cm^{-1}$ caractéristique de $\nu_{as}(NH_4)$, l'autre à la fréquence $\nu = 990\ cm^{-1}$, bande qu'on retrouve dans beaucoup de bronzes du type $M_xV_2O_5$. Pour le composé VO_2,yH_2O, $\nu_{as}(NH_4)$ a disparu, seule reste la bande à la fréquence $\nu = 990\ cm^{-1}$.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) J. NEUGEBAUER, A. J. HEGEDUS et T. MILLNER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 302, 1959, p. 50.

(2) A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 695.

(3) A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 1056-1065; *Colloque International du C. N. R. S.*, Bordeaux.

(4) J. LAMURE et G. COLIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6433.

(5) A. D. KELMERS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 45-48.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences, Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation de l'hydroxynitrate de zinc* $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$. Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Gérald Djéga-Mariadassou**, présentée par M. Georges Champetier.

La pyrolyse du nitrate de zinc hexahydraté conduit à la formation d'un hydroxynitrate $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$. Ce composé a pu être isolé, ce qui a permis d'en préciser la formule et d'en donner le spectre de rayons X.

La pyrolyse du nitrate de zinc hexahydraté a été abordée dans le cadre des décompositions s'effectuant avec départs simultanés de plusieurs gaz et en vue de la préparation et de l'étude d'oxydes de zinc d'origines différentes [(1), (2)]. Dans le processus de décomposition, nous avons été amenés à considérer la formation intermédiaire d'un hydroxynitrate, celui-ci donnant naissance ensuite à l'oxyde ZnO. Nous avons montré sa formation, suivi son évolution et nous proposons un mode d'obtention du produit à l'état pur.

De 1859 à 1947, de nombreuses hypothèses ont été avancées quant à la formation de nitrates basiques; en 1957, on admettait l'existence de deux sels basiques : $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2H_2O$ et $Zn(NO_3)_2$, $4Zn(OH)_2$, $2H_2O$. Depuis, peu d'auteurs ont étudié de façon précise la décomposition thermique du nitrate de zinc hexahydraté et, seuls, Weigel, Imelik et Prettre (3) signalent récemment l'existence d'un hydroxynitrate de formule $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$. Mais les conditions utilisées par ces auteurs (pression atmosphérique, montées linéaires de température de 500 à 1500°C/h), ne nous ont pas permis, en fait, de définir un domaine d'existence net de ce composé sur les courbes d'analyse thermique différentielle et de thermogravimétrie. En conséquence, la formule de l'hydroxynitrate semble difficile à obtenir dans ces conditions.

TABLEAU I.

Spectre de rayons X de $Zn(NO_3)_2$, $2Zn(OH)_2$.
Montage Seeman Bohlin. Transmission $K_\alpha Fe$.

d(Å).	I.	d(Å).	I.
6,85	TF	2,74	F
4,10	TF	2,71	F
3,70	F	2,64	f
3,42	m	2,61	f
3,36	f	2,47	F
3,22	f	2,38	m
2,95	f	2,36	m

TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible.

Parmi les techniques que nous avons utilisées et dont nous présentons les résultats ci-dessous, citons l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse des gaz. Cet ensemble permet de travailler, soit en analyse

binaire, soit en chromatographie [([2]), ([4])]. (Un jeu de deux colonnes montées en série permet, dans cette étude, de séparer O_2, NO, H_2O); le détecteur utilisé ici est du type catharomètre. Enfin, l'analyse radiocristallographique a permis d'identifier nettement l'hydroxynitrate défini, à l'état pur, par thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée.

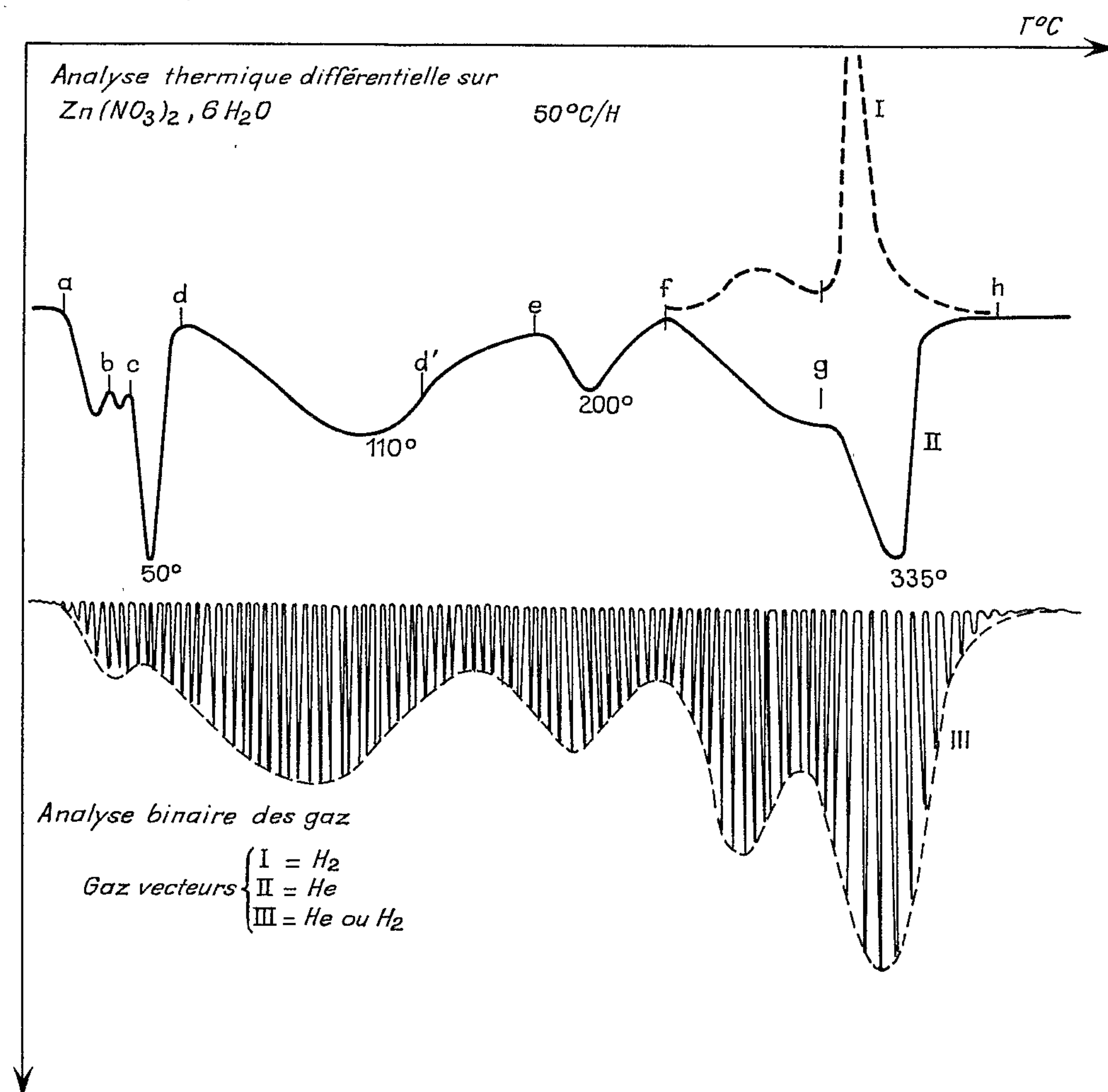
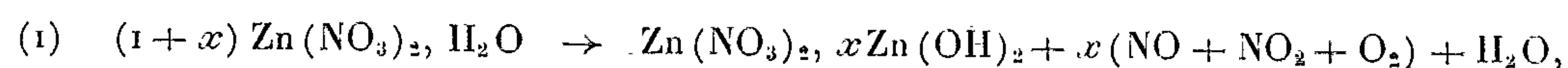


Fig. 1.

Considérons la courbe d'analyse thermique différentielle représentée sur la figure 1. De *a* à *f*, il existe diverses étapes de fusion et de déshydratations, dont l'interprétation trop longue pour ce cadre, fera l'objet d'un Mémoire ultérieur. Le processus de décomposition conduit, en *g*, à la formation d'un hydroxynitrate : en effet, de *f* à *g*, chromatographie et analyse binaire des gaz émis (*fig.* 1 et 2), indiquent une dénitration et un départ d'eau importants. Ces deux phénomènes peuvent s'interpréter par le schéma réactionnel suivant :



(1) $(1+x)\,Zn(NO_3)_2, H_2O \rightarrow Zn(NO_3)_2, xZn(OH)_2 + x(NO + NO_2 + O_2) + H_2O,$

le monohydrate existe en *f* et le second membre explique les résultats chromatographiques. Néanmoins, aucun calcul ne permet jusqu'ici de donner une valeur à x, car en g, les spectres de rayons X montrent déjà deux systèmes superposés de raies, dont l'un correspond à l'oxyde ZnO.

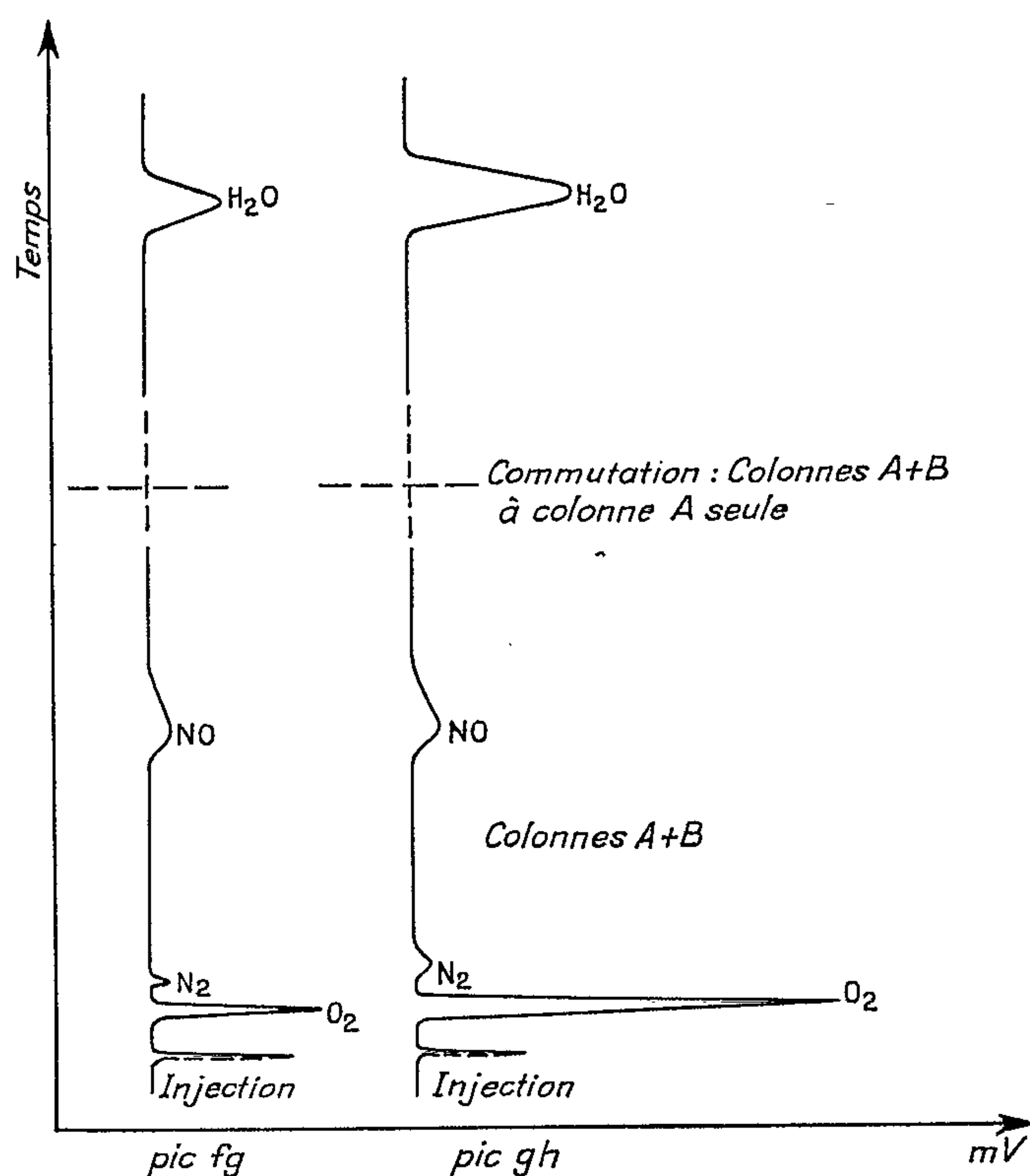
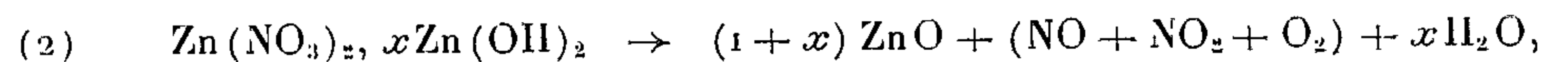


Fig. 2. — Chromatogrammes effectués au cours de la pyrolyse de $Zn(NO_3)_2, 6H_2O$
Colonne A : 5 %. Carbowax 600 sur fluoropak 80.
Colonne B : Tamis moléculaires 5 Å. Gaz vecteur : hélium.

D'autre part, si l'équation (1) est correcte, on doit observer ensuite la décomposition de l'hydroxynitrate selon la réaction



$$(2) \qquad Zn(NO_3)_2, xZn(OH)_2 \rightarrow (1+x)\,ZnO + (NO + NO_2 + O_2) + xH_2O,$$

ceci est confirmé par l'expérience (*fig.* 1 et 2) et l'on observe bien, en effet, une dénitration et un départ d'eau caractéristiques.

Lorsqu'on opère en atmosphère d'hydrogène, les deux étapes de la dénitration [équations (1) et (2)], sont particulièrement mises en valeur en analyse thermique différentielle (*fig.* 1). Des réactions secondaires interviennent alors, qui inversent la résultante thermique : ainsi la présence de Zn O et d'un effet exothermique remarquablement violent sont à noter lors de l'étape *gh*. [De telles réactions secondaires ont déjà été signalées pour d'autres composés (2)].

Pour définir la valeur de x, nous avons utilisé l'analyse thermopondérale, en opérant dans l'air, à la pression atmosphérique, mais en maintenant dans le tube laboratoire une pression de vapeur d'eau de l'ordre de 25 mm de mercure. La courbe $\Delta m = f$ (température), pour des vitesses de chauffe d'environ 18°C/h, indique alors l'existence d'un produit stable vers 120°C. La perte de masse montre qu'il s'agit de $Zn(NO_3)_2$, $2 Zn(OH)_2$.

Le spectre de rayons X de ce composé correspond au système de raies observé dans le produit dont nous avons parlé en g (*fig.* 1) quand on en a déduit les raies propres à ZnO. L'obtention du produit pur nous permet donc de fixer la valeur de x et d'établir les premières distances interréticulaires de l'hydroxynitrate (tableau I).

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) G. Pannetier, G. Djega-Mariadassou et J. M. Bregeault, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 1749.

(2) G. Pannetier et G. Djega-Mariadassou, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 2089.

(3) D. Weigel, B. Imelik et M. Prettre, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2215.

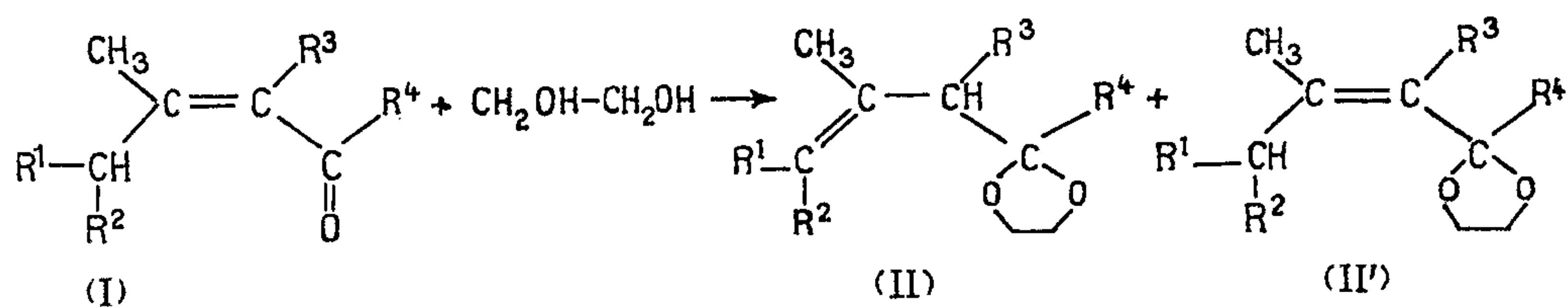
(4) G. Pannetier, J. M. Bregeault, C. Lecouturier et G. Djega-Mariadassou, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 3141.

(*Faculté des Sciences Laboratoire de chimie X,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'acétals alléniques.*
Note (*) de M. **Maurice Santelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

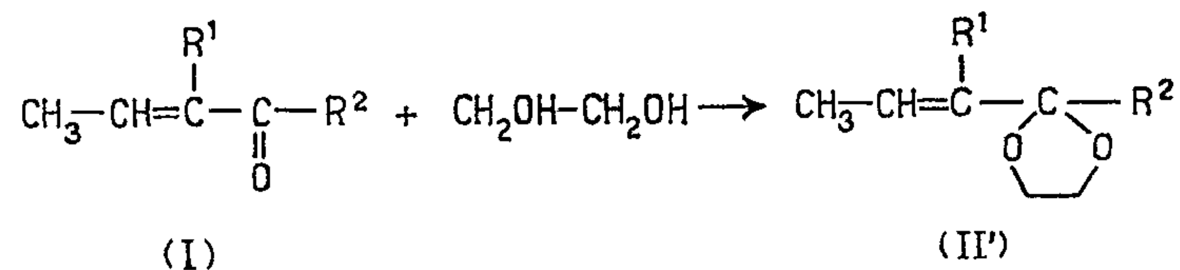
L'acétalisation par le glycol de certaines cétones éthyléniques conduit à des allyl-dioxolannes. L'addition du dibromocarbène sur ces derniers permet l'obtention de dérivés gem-dibromocyclopropaniques, qui soumis à l'action du butyllithium se transforment en acétals de cétones β-alléniques.

1. *Préparation des alcényl-2 dioxolannes-1.3.* — Quatre cétones α, β-éthyléniques β, β-dialcoylées (I), traitées par le glycol et le toluène en présence d'acide *p*-toluènesulfonique, selon la méthode de distillation azéotropique de Salmi ([1]), ont été converties en allyl-2 dioxolannes-1.3 (II), souillés par environ 10 % de vinyl-2 dioxolannes-1.3 (II') ([2]) :



avec $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CH_3$ (I *a*); $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$, $R^4 = i\text{-}C_3H_7$ (I *b*); $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = n\text{-}C_3H_7$ (I *c*); (+)-pulégone (I *d*).

Par contre, une cétone et un aldéhyde α, β-éthyléniques β-alcoylés, traités dans les mêmes conditions ont conduit à des vinyl-2 dioxolannes-1.3 (II') :



avec $R^1 = R^2 = H$ (I *e*); $R^1 = R^2 = CH_3$ (I *f*).

Nous avons enfin vérifié que la double liaison de la méthyl-6 heptène-3 one-2 (I *g*), cétone-γ, δ-éthylénique, ne migrait pas au cours de la réaction de cétalisation.

Les constantes physiques et les résultats spectroscopiques (infrarouge et R. M. N.) relatifs aux dioxolannes obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

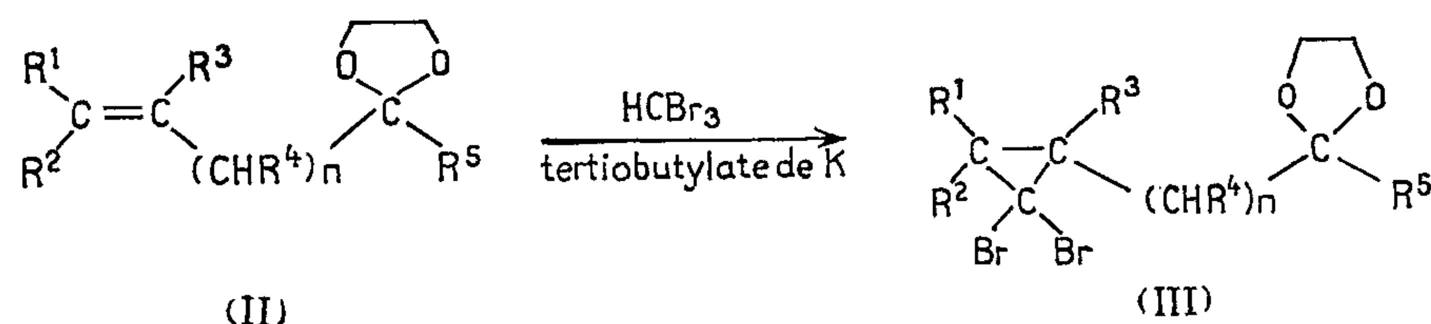
TABLEAU I.

Cétone traitée.	Dioxolanne (**) obtenu.		Constantes physiques. É (°C/mm Hg).	n_D^t (°C).	d_4^t (°C).	I. R. ν(>C=C) (cm⁻¹).	R. M. N. (*). δ_{H_a}.	δ_{H_b}.	δ_{H_c}.	δ_{H_d}.	δ_{H_e}.
I_a	$\overset{(a)}{CH_2}=C(\overset{(b)}{CH_3})-\overset{(c)}{CH_2}-C(\overset{(e)}{OCH_2CH_2O})-\overset{(d)}{CH_3}$	II_a	52/15	1,4380 (26°)	0,983 (26°)	1645 (moyen.)	4,76 (multip.)	1,67 (tripl.)	2,27 (sing.)	1,23 (sing.)	3,78
I_a	$(\overset{(b)}{CH_3})_2C=\overset{(a)}{CH}-C(\overset{(e)}{OCH_2CH_2O})-\overset{(d)}{CH_3}$	II'_a	155/760			1675 (moyen.)	5,16 (multip.)	1,76 (doubl.)	–	1,37 (sing.)	3,86
I_b	$(\overset{(a)}{CH_3})_2C=C(\overset{(b)}{CH_3})-\overset{(c)}{CH_2}-C(\overset{(e)}{OCH_2CH_2O})-CH(CH_3)\overset{(d)}{CH_3}$	II_b	56/0,8	1,4553 (22°)	0,921 (22°)	Rien	1,68 ou 1,62 (sing.)	1,68 ou 1,62 (sing.)	2,32 (sing.)	0,92 (doubl.)	3,76 (sing.)
I_b	$(\overset{(a)}{CH_3})_2CH-C(\overset{(b)}{CH_3})=\overset{(c)}{CH}-C(\overset{(e)}{OCH_2CH_2O})-CH(CH_3)\overset{(d)}{CH_3}$	II'_b	52/0,8	1,4488 (21°)	0,908 (21°)	1658 (moyen.)	0,89 (doubl.)	1,73 (doubl.)	5,42 (multip.)	1,00 (doubl.)	3,76
I_c	$CH_3-CH_2-\overset{(a)}{CH}=C(\overset{(b)}{CH_3})-CH_2-C(\overset{(e)}{OCH_2CH_2O})-C_3H_7$	II_c	62/0,9	1,4491 (24°)	0,906 (24°)	1665 (faible)	5,10 (multip.)	1,64 (sing.)	–	–	3,81 (sing.)
I_d	(b)=(a) méthylène-cyclohexane spiro-dioxolanne (e)	II_d	62/0,7	1,4710 (20°)	0,970 (20°)	1645 (moyen.)	4,74 (quadru.)	1,77 (tripl.)	–	–	3,74
I_e	$\overset{(a)}{CH_3}-\overset{(b)}{CH}=CH-\overset{(c)}{CH}(\overset{(e)}{OCH_2CH_2O})$	II'_e	52/20 ; 145/760	1,4393 (26°)	0,974 (26°)	1672 (moyen.)	1,72 (doubl.)	5,70 (multip.)	5,06 (doubl.)	–	3,81 (multip.)
I_f	$\overset{(b)}{CH_3}-\overset{(a)}{CH}=C(\overset{(c)}{CH_3})-C(\overset{(e)}{OCH_2CH_2O})-\overset{(d)}{CH_3}$	II'_f	54/15 ; 154/760	1,4400 (26°)	0,942 (26°)	1672 (faible)	5,60 (multip.)	1,57 (multip.)	1,57 (multip.)	1,32 (sing.)	3,73 (multip.)
I_g	$(\overset{(a)}{CH_3})_2C=\overset{(b)}{CH}-CH_2-CH_2-C(\overset{(e)}{OCH_2CH_2O})-\overset{(d)}{CH_3}$	II_g	72/6	1,4452 (26°)	0,916 (26°)	1672 (t. faib.)	1,60 ou 1,66	5,63 (multip.)	–	1,23 (sing.)	3,83 (sing.)

(*) Glissement chimique exprimé en parties par million; référence interne T. M. S.; les spectres ont été enregistrés sur Varian A 60.

(**) Le dioxolanne (II a) a été précédemment décrit dans la littérature (3).

2. *Conversion en acétals de cétones alléniques.* — Le dibromocarbène obtenu par une réaction d'α-élimination entre le bromoforme et le *t*-butylate de potassium, s'additionne sur la double liaison des alcényl-2 dioxolannes-1.3 (II), pour donner un dérivé gem-dibromocyclopropanique (III) :



avec $n = 0, 1, 2$.

Les rendements sont variables suivant le degré de substitution de la double liaison par des groupements alcoyles, et l'éloignement de la fonction acétal. Ils varient de 15 % pour le composé (III *e*) à 87 % pour le composé (III *g*). *Les dérivés gem-dibromocyclopropaniques* (III) *ne sont généralement pas distillés. On se borne à chasser sous vide le solvant et l'alcényl-dioxolanne n'ayant pas réagi. Néanmoins, on relève dans le spectre infrarouge des produits bruts, les bandes caractéristiques des dioxolannes :* 1205, 1130, 1093 *et* 1047 cm^{-1}.

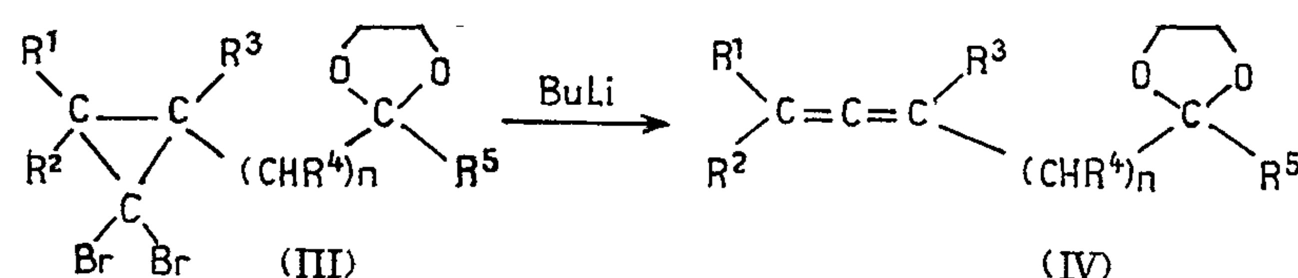
L'action du butyllithium sur les dérivés (III) conduit aux dérivés alléniques normalement attendus ([4]) avec des rendements acceptables,

TABLEAU II.

Dioxolanne traité.	Dioxolanne allénique obtenu.		I. R. (cm^{-1}) ν_{as} >C=C=C<	I. R. (cm^{-1}) τ =C<H H	R. M. N. (δ en p. p. m.) (*) δ_{H_a}	δ_{H_b}	δ_{H_c}	δ_{H_d}	δ_{H_e}
II_a	$CH_2{=}C{=}C(CH_3)—CH_2—C(O\,O)—CH_3$ [(a) CH_2, (b) CH_3, (c) CH_2, (d) CH_3, (e) dioxolanne]	IV_a	1960 (forte)	847 (forte)	4,52 (multip.)	1,73 (tripl.)	2,21 (tripl.)	1,27 (sing.)	3,86 (sing.)
II_c	$CH_3—CH_2—CH{=}C{=}C(CH_3)—CH_2—C(O\,O)—C_3H_7$ [(a) CH, (b) CH_3, (c) CH_2, (e) dioxolanne]	IV_c	1967 (faible)	-	4,92 (multip.)	1,70 (doubl.)	2,17 (doubl.)	-	3,85 (sing.)
II_d	(b), (a), (e)	IV_d	1961 (forte)	846 (forte)	4,50 (quadr.)	1,74 (tripl.)	-	-	3,86 (tripl.)
II_g	$(CH_3)_2C{=}C{=}CH—CH_2—CH_2—C(O\,O)—CH_3$	IV_g	1967 (faible)	-	-	-	-	-	-

(*) Référence interne T. M. S. Les spectres ont été enregistrés sur Varian A 60.

seulement dans le cas où $n = 1$ ou 2 :



avec $n = 1$ ou 2.

Il est surprenant de noter que le dérivé (III *b*) traité par le butyllithium ne donne pas le dérivé allénique correspondant mais un dioxolanne insaturé dont la structure est à l'étude.

Les données spectroscopiques (infrarouge et R. M. N.) des dérivés (IV) sont rassemblées dans le tableau II.

Les constantes physiques et les rendements calculés à partir des dioxolannes éthyléniques, sont indiqués dans le tableau suivant :

Dioxolanne allénique.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	t (°C).	R. M. exp.	R. M. calc.	Rdt (%).
(IV *a*).........	$70/_{10}$	1,4626	0,957	26	44,270	43,914	47
(IV *c*).........	$60/_{0,4}$	1,4678	0,918	26	63,570	62,386	52
(IV *d*).........	$62/_{0,4}$	1,4830	0,985	31	60,320	60,186	45
(IV *g*).........	$70/_{2}$	1,4734	0,953	15	53,613	53,150	72

L'hydrolyse des dioxolannes alléniques (IV), dans des conditions ménagées conduit suivant les cas à des cétones β ou γ-alléniques dont l'étude est en cours.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) E. J. SALMI, *Ber.*, 71, 1938, p. 1803.
(2) M. BERTRAND, *Symposium sur les petits cycles*, Strasbourg, janvier, 1965.
(3) H. J. DAUBEN, B. LOKEN et H. J. RINGOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1359.
(4) KIRMSE, *Carbene chemistry*, 1964, p. 173.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. II, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation et l'autooxydation du l-limonène par l'oxygène catalysées par des complexes organo-métalliques.* Note (*) de M[lle] **Monique Garnier** et M. **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs ont étudié les phénomènes d'oxydation et d'autooxydation du *l*-limonène catalysées par les complexes organométalliques : acétates, acétylacétonates et salcomines. Ils ont observé la production d'alcool, d'aldéhyde et de cétone et ont mis en évidence la formation de carvéol et de carvone et d'un aldéhyde qui semble être le perillaldéhyde.

De nombreux composés organiques sont sensibles au phénomène de l'autooxydation. Cook (1) a découvert que certains complexes métalliques étaient des catalyseurs d'oxydation. Parmi ceux-ci, citons la phtalocyanine de nickel dont l'action a été étudiée pour l'oxydation du *d*-limonène et de l'α-pinène (2). La salcomine de cobalt (salicylate éthylène diamine-cobalt) préparée par Pfeiffer (3) en 1933 a été étudiée par Calvin (4) en 1946 pour la production d'oxygène pur à partir de l'oxygène de l'air. Ces composés sont capables d'absorber jusqu'à 4 % de leur poids en O_2 à partir de l'air et de le restituer par chauffage à 50-60°.

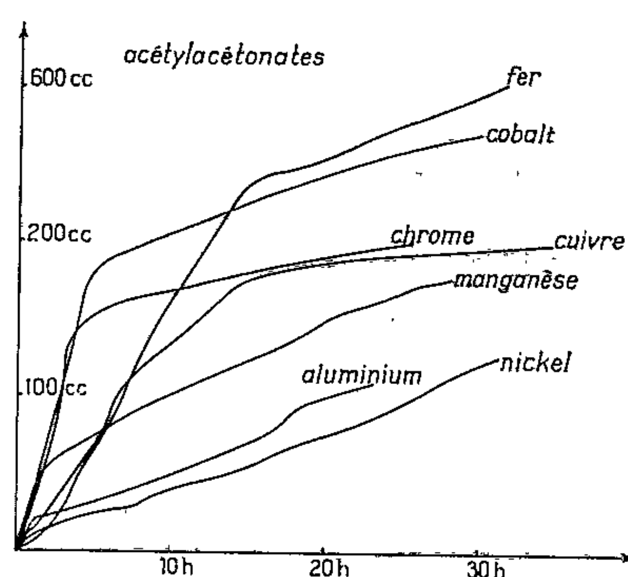
Les dicétones et en particulier l'acétylacétone, donnent avec la plupart des métaux des composés bien définis, par remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle de la forme énolique d'une ou plusieurs molécules. Il ne semble pas à notre connaissance que les acétylacétonates aient fait l'objet de travaux systématiques. Les références bibliographiques sont peu nombreuses et surtout constituées de brevets peu explicites.

Les acétates en général n'ont pas été étudiés comme catalyseurs de composés terpéniques. Cependant l'acétate de cobalt seul ou mélangé à l'acétate de cuivre catalyse l'autooxydation par l'air ou l'oxygène à température ordinaire ou à chaud, sous la pression atmosphérique ou sous plusieurs centaines d'atmosphères de nombreux hydracarbures et aldéhydes (5).

Mode opératoire. — Nous avons préparé les salcomines sous courant d'azote en évitant ainsi au maximum toute oxydation. La réaction est faite sous courant d'azote. A un mélange d'acétate métallique et d'éthylène diamine en milieu hydroalcoolique, on introduit peu à peu de l'aldéhyde salicylique; on chauffe légèrement en agitant jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité dont la coloration varie avec la nature du métal. Le produit est filtré, séché dans un dessiccateur et conservé, toujours sous atmosphère d'azote.

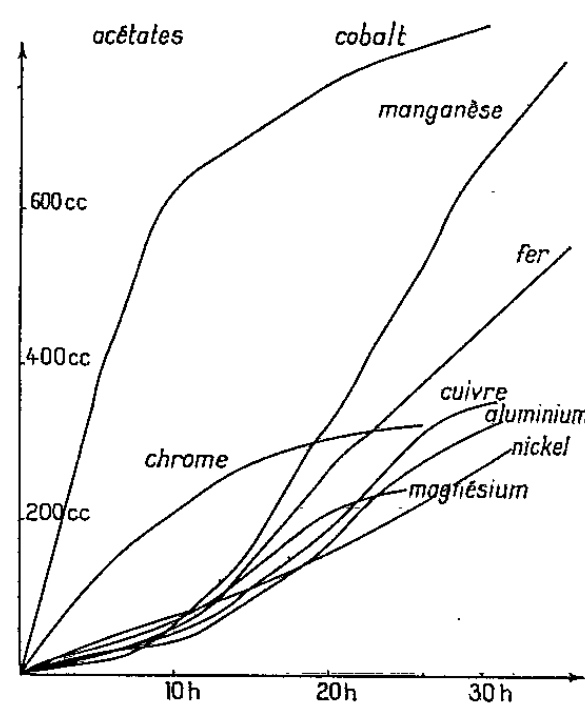
L'acétylacétonate d'aluminium est obtenu par action directe du chlorure d'aluminium sur l'acétylacétone (6). L'hydrate ferrique agit sur l'acétylacétone pour donner l'acétylacétonate de fer (7). Ceux de nickel et de

cobalt sont préparés en faisant agir le nitrate hexahydraté correspondant sur l'acétylacétone en solution aqueuse carbonatée à 10 % [8]. Les autres acétylacétonates (magnésium, manganèse, chrome) sont précipités en ajoutant, avec agitation l'acétylacétonate de sodium ou d'ammonium à la solution du sel métallique [9].



Courbe I.

Dans ce travail, nous avons étudié l'autooxydation du *l*-limonène en présence de différents catalyseurs (salcomines, acétylacétonates et acétates) en espérant obtenir des produits d'oxydation tels que cétones, acides, alcools et aldéhydes avec un rendement appréciable. Afin de suivre



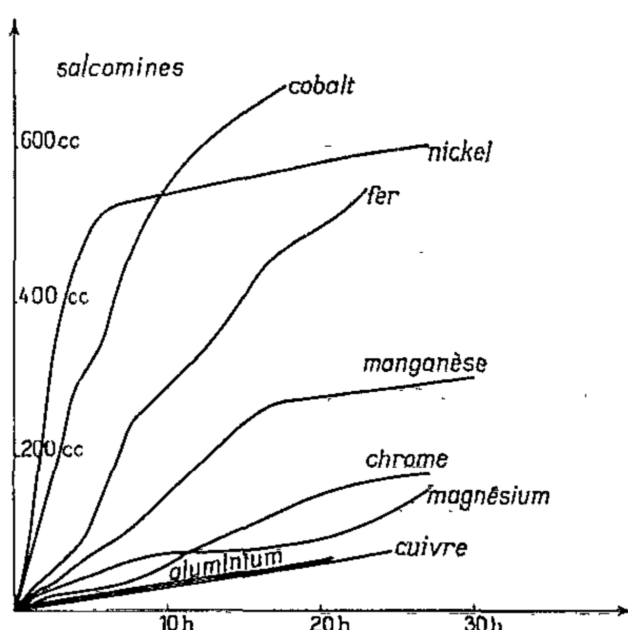
Courbe II.

l'absorption de l'oxygène en fonction du temps, nous avons utilisé le mode opératoire suivant :

Dans un ballon muni d'une tubulure latérale, afin de permettre la purge de l'appareillage avant le début de la manipulation et d'un bouchon rodé communiquant par un tube en chlorure de polyvinyle avec une burette de Bunte de 100 cm³ munie d'une enveloppe d'eau, on met 7 g de *l*-limonène et 0,35 g (5 %) de catalyseur. Le ballon est agité doucement

et régulièrement afin d'améliorer le contact du liquide avec l'oxygène; il est maintenu à température constante de 50° à l'aide d'un bain thermostaté.

Le *l*-limonène utilisé a été préalablement rectifié sur une colonne à bande tournante. Litt. : $É_{15}$ 64°,4; trouvé $É_3$ 55°; Litt. : $n_D^{17,2}$ 1,4727; trouvé n_D^{24} 1,471 [13].



Courbe III.

Nous avons fait également le spectre infrarouge à titre de témoin. Lorsqu'il n'y a plus de consommation appréciable de l'oxygène, le produit est débarrassé du catalyseur, puis fractionné sur colonne à bande tournante afin d'obtenir la meilleure séparation possible.

Fractions.	$É_1$ (°C).	n_D^{24}.
1	56	1,469
2	75-90	1,475
3	90-100	1,488
4	100-110	1,489
5	110	1,493
Résidu.		

Nous avons fait les spectres infrarouges de chaque fraction et nous avons pu constater que :

— la première fraction semble presque totalement constituée par du *l*-limonène;

— la fraction 2 renferme des produits d'oxydation, aldéhyde, alcool et un peu de cétone (avec prédominance de l'aldéhyde);

— la fraction 3 : on observe des quantités équivalentes d'alcool et d'aldéhyde et peu de cétone;

— la fraction 4 révèle des proportions sensiblement égales d'alcool, aldéhyde et cétone;

— la fraction 5 : prédominance de la cétone sur l'alcool et l'aldéhyde;

— le résidu est très riche d'une cétone, la semicarbazone, trouvé F 164° [litt. semicarbazone de la carvone, F 163° [11]]. Nous avons fait également

la chromatographie sur plaque de ces fractions en prenant comme éluant le mélange 50-50 d'hexane et acétate d'éthyle. Nous avons obtenu deux taches distinctes qui, révélées avec l'acide sulfurique et la vanilline, donnent une coloration bleue caractéristique du carvéol et une mauve indiquant la présence de carvone. Ces résultats sont en accord avec le travail de Paquot d'une oxydation endocyclique. Cependant nous avons pu identifier grâce aux spectres infrarouges la formation d'un aldéhyde; ceci nous a conduits à la proposition de Naves ([12]) qui a constaté l'apparition du périllaldéhyde lors de l'oxydation du limonène. Celle-ci se ferait dans ce cas sur le carbone exocyclique.

	Acétylacétonate.		Acétate.		Salcomine.	
Métal.	Temps (h).	Volume de O_2 (cm³).	Temps (h).	Volume de O_2 (cm³).	Temps (h).	Volume de O_2 (cm³).
Fer	29	609	35 1/2	558	21	550
Cobalt	30	549	30 1/2	840	17 1/2	665
Cuivre	40	402	30 1/2	358	24 1/2	84
Chrome	25 1/2	400	26 1/2	321	27	179
Manganèse	28	364	35 1/2	789	30	300
Nickel	31 1/2	268	32	308	27	608
Aluminium	23	220	32	338	21	75
Magnésium	19	205	25 1/2	241	27	152

Nous avons pu constater lors de nos oxydations que les acétylacétonates, les salcomines et les acétates de fer et de cobalt étaient très actifs. Nous pouvons donc les retenir essentiellement comme catalyseurs. Remarquons cependant que l'acétate de manganèse et la salcomine de nickel donnent des résultats satisfaisants.

(*) Séance du 9 août 1965.

([1]) Cook, *J. Chem. Soc*, 1938, p. 1774.
([2]) Paquot, *Thèse*, 1943.
([3]) Fieser, *Advances in organic Chemistry*, 1962, p. 827.
([4]) Calvin et Martell, *Chemistry of the metal chelate compounds*, Prentice-Hall, New York, 1953.
([5]) Pascal, *Chimie minérale*, XVII, p. 494.
([6]) G. Urbain et A. Debienne, *Comptes rendus*, 129, 1899, p. 304.
([7]) G. Urbain et A. Debienne, *Comptes rendus*, 129, 1899, p. 303.
([8]) Pascal, *Traité de Chimie minérale*, XVII, p. 504.
([9]) Cartledge, Brevet U. S. 2556.316; *C. A.*, 46, p. 15856.
([10]) Richter et Wolff, *Ber.*, 63, 1930, p. 1724.
([11]) Elvain, *The caracterisation of organic compounds*, 6, 1947, p. 241.
([12]) Naves, *Technik Industrie Schweitzer Chemiker*, 203, p. 1942.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau mode d'obtention de la méthoxy-5 toluquinone.* Note (*) de Mme **Suzanne Heitz**, présentée par M. Roger Heim.

L'action du méthanol en présence de chlorure de zinc sur la toluquinone conduit à la méthoxy-4 toluquinone déjà décrite mais également à son isomère méthoxylé en 5.

La synthèse de la méthoxy-5 toluquinone (ou méthyl-2 méthoxy-6 benzoquinone-1.4) a été réalisée par Henrich et Nachtigall [1] en 1905 par oxydation chromique de la méthyl-2 hydroxy-4 méthoxy-6 aniline, puis confirmée par Asahina et Fuzikawa [2]. Plus récemment cette substance a été obtenue par Teuber et Hasselbach [3] par action du nitrodisulfonate de potassium en présence de phosphate monosodique sur la méthyl-2 méthoxy-6 aniline ou sur la diméthyl-2.4 méthoxy-6 aniline.

Nous avons pu montrer que la réaction de Knoevenagel [4], qui est connue pour permettre la fixation d'un méthoxyle ou d'un éthoxyle sur le noyau quinonique par l'action d'un alcool en présence de chlorure de zinc, permet d'aboutir aussi à la méthoxy-5 toluquinone. Ashley avait déjà utilisé cette réaction [5] pour préparer la méthoxy-4 toluquinone (ou méthyl-2 méthoxy-5 benzoquinone-1.4) en faisant réagir de l'alcool méthylique sur de la toluquinone. Or, cette réaction nous a donné un mélange de quinones d'où nous avons séparé, par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 95°, la méthoxy-4 toluquinone (F 174°) décrite par Ashley et une deuxième substance (F 147°) plus soluble et dont l'analyse élémentaire correspond à la même formule brute, $C_8H_8O_3$.

Toluquinone $\xrightarrow{CH_3OH + ZnCl_2}$ Méthoxy-4 toluquinone + Substance isomère F 147°

L'acétylation réductive [6] de la méthoxy-4 toluquinone a donné un dérivé acétylé de formule $C_{12}H_{14}O_5$: le méthoxy-4 diacétoxy-3.6 toluène fondant à 124-126°, précédemment décrit par Davidge [7], qui indique un point de fusion de 129-130°.

Méthoxy-4 toluquinone → Méthoxy-4 diacetoxy-3.6 toluène

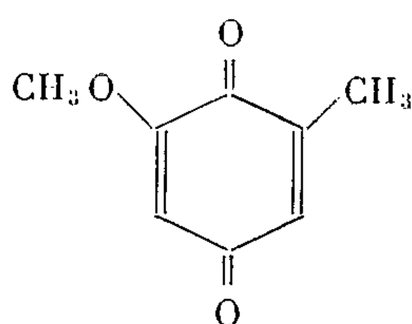
La quinone fondant à 147°, soumise à la même technique d'acétylation réductive, a conduit à une substance correspondant également à la structure d'un monométhoxy-diacétoxy-toluène, mais fondant à 75-80°.

Nous avons comparé les spectres R. M. N. de ces deux substances. Le méthoxy-4 diacétoxy-3.6 toluène fait apparaître deux signaux à 6,95 et $6,7.10^{-6}$ correspondant aux deux protons non couplables en para alors que, dans le spectre du dérivé F 75-80°, on n'observe qu'un seul signal à $6,6.10^{-6}$. D'autre part, le spectre de ce dernier dérivé montre les signaux correspondant à la présence dans la molécule d'un groupement méthyle ($2,15.10^{-6}$), deux groupements acétyles (2,32 et $2,28.10^{-6}$) et un groupement méthoxyle ($3,8.10^{-6}$).

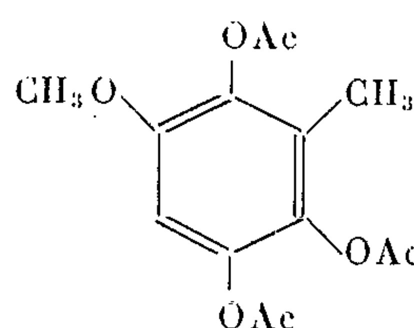
Le spectre d'absorption dans l'infrarouge de la quinone F 147° présente, de même que celui de la méthoxy-4 toluquinone, deux bandes (1685 et 1660 cm^{-1}) correspondant aux C=O des parabenzoquinones dont les substituants ne sont pas symétriques ([8]). La présence d'une bande d'absorption importante à 917 cm^{-1} montre d'après Fieser et coll. ([9]) qu'il existe au moins un atome d'hydrogène libre sur le cycle et l'absence d'une bande de forte intensité entre les fréquences 840 et 810 cm^{-1} indique que les positions respectives occupées par les groupements méthyle et méthoxyle ne sont pas en ortho l'un par rapport à l'autre.

Compte tenu des données spectrales dans l'infrarouge qui font exclure deux hydrogènes libres en ortho, nous devons admettre que la substance nouvelle comporte un méthoxyle en méta du méthyle déjà existant et peut être considérée de ce fait comme la méthoxy-5 toluquinone. D'ailleurs, la méthoxy-2 toluquinone est à exclure en raison de son point de fusion très différent (F 19-20°) [([10]), ([11])].

Pour confirmer cette hypothèse, la réaction de Thiele a été appliquée à la quinone fondant à 147°; cette réaction a conduit à un dérivé acétylé fondant à 156-158°, de formule brute $C_{14}H_{16}O_7$ et correspondant au triacétoxy-2.3.6 méthoxy-5 toluène (F 155°) que Anslow et Raistrick ([12]) ont obtenu à partir de la méthoxy-5 toluquinone (F 149-150°).



Méthoxy-5 toluquinone



Triacétoxy-2.3.6 méthoxy-5 toluène

Ainsi, la fixation d'un méthoxyle sur la toluquinone à partir de l'alcool méthylique en présence de chlorure de zinc se fait aussi bien en méta d'un méthyle qu'en para.

MODE OPÉRATOIRE. — *Méthoxy-4 toluquinone et méthoxy-5 toluquinone.* — 10 g de toluquinone (F 67°) sont dissous dans une solution chaude méthanolique (50 cm³) de $ZnCl_2$ sec (12 g). Après chauffage pendant 1 h au bain-marie et filtration à chaud, la solution est abandonnée à la glacière pendant 24 h. Il se sépare une fraction cristalline de 4,4 g. La recristallisation de l'alcool à 95° après passage au charbon Activit permet de séparer deux fractions.

La première fraction (1,5 g) est constituée de cristaux (F 150°) qui, après plusieurs recristallisations de l'alcool à 95°, donne un produit de point de fusion constant à 174° identique au point de fusion de la méthoxy-4 toluquinone. L'analyse de ce composé correspond bien à la formule brute $C_8H_8O_3$ (Analyse : calculé %, C 63,15; H 5,30; trouvé %, C 62,88; H 5,34).

La deuxième fraction (0,6 g) est constituée de cristaux fondant d'abord vers 130°. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 95°, le point de fusion reste constant à 145-147°. L'analyse de ce composé correspond à une formule brute $C_8H_8O_3$ (Analyse : calculé %, C 63,15; H 5,30; trouvé %, C 63,23; H 5,54), donc à un isomère de la méthoxy-4 toluquinone.

Ces deux substances étant sublimables, il a été très difficile d'obtenir des points de fusion nets. Ceux-ci ont été déterminés au bloc Maquenne.

Diacétoxy-3.6 méthoxy-5 toluène. — 100 mg de méthoxy-5 toluquinone sont chauffés pendant 2 h dans 2 cm³ d'anhydride acétique en présence de 50 mg d'acétate de sodium fondu et 250 mg de zinc en poudre. La décoloration complète n'a lieu qu'après addition d'une nouvelle quantité d'anhydride acétique et de zinc. On ajoute alors 2 cm³ d'acide acétique et l'on chauffe quelques minutes. Après décantation et lavage du précipité, il se forme d'abord des cristaux d'acétate de zinc puis des cristaux du dérivé acétylé. La cristallisation dans l'alcool méthylique ou l'éther de pétrole permet d'obtenir une substance de point de fusion constant (75-80°). L'analyse élémentaire correspond à la formule $C_{12}H_{14}O_5$ (calculé %, C 60,50; H 5,92; trouvé %, C 60,30; H 6,05).

Triacétoxy-2.3.6 méthoxy-5 toluène. — 1,2 g de méthoxy-5 toluquinone sont dissous dans un mélange de 12 cm³ d'anhydride acétique et 0,6 cm³ de H_2SO_4 et abandonnés à la température du laboratoire. Le triacétoxy-2.3.6 méthoxy-5 toluène est précipité par l'eau, filtré et cristallisé dans l'alcool à 95° F (156-158°). L'analyse correspond à une formule en $C_{14}H_{16}O_7$ (calculé %, C 56,75; H 5,44; trouvé %, 56, 98; H 5,29).

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge ont été effectués dans le KBr et les spectres R. M. N. en solution dans le deutérochloroforme.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(¹) F. HENRICH et G. NACHTIGALL, *Ber.*, 36, 1903, p. 889-895.

(²) Y. ASAHINA et F. FUZIKAWA, *Ber.*, 67, 1934, p. 163-168.

(3) H. J. TEUBER et M. HASSELBACH, *Ber.*, 92, 1959, p. 674-683.

(4) E. KNOEVENAGEL et C. BUCKEL, *Ber.*, 34, 1901, p. 3993-3998.

(5) J. N. ASHLEY, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1471-1472.

(6) A. I. VOGEL, *Text book of pract. org. Chem.*, 1957, p. 749.

(7) H. DAVIDGE, A. G. DAVIES, J. KENYON et R. F. MASON, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4569-4573.

(8) M.-L. JOSIEN et J. DESCHAMPS, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 885-894.

(9) P. YATES, M. I. ARDAO et L. F. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 650-652.

(10) R. MAJIMA et Y. OKAZAKI, *Ber.*, 49, 1916, p. 1482-1496.

(11) W. K. ANSLOW, J. N. ASHLEY et H. RAISTRICK, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 439-442.

(12) W. K. ANSLOW et H. RAISTRICK, *J. chem. Soc.*, 1939, p. 1446-1455.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire naturelle,*
63, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 28 juin 1965.)

Note présentée le 21 juin 1965, de M. *René Raynaud*, Constantes d'ionisation de quelques dérivés paradialkylaminés du triphénylcarbinol, dans des mélanges d'eau et d'éthanol ou d'eau et d'acétone :

Page 6934, 1re ligne, *au lieu de* (F 112°), *lire* F (212°).

Page 6936, référence (6), *ajouter* à la 3e ligne, en ce qui concerne les mélanges d'eau et d'alcool, et les données de W. G. Beare, G. A. Mc Vicar et J. B. Fergusson (*J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 1310-1318), en ce qui concerne les mélanges d'eau et d'acétone.

MINÉRALOGIE. — *Mise en évidence de la transformation ordre-désordre de l'albite par la mesure de la conductibilité électrique.* Note (*) de M. **Roger Maury**, présentée par M. Jean Wyart.

Les formes haute température et basse température de l'albite présentent une différence notable de résistivité en courant alternatif. On montre expérimentalement que cette différence est due au degré d'ordre des atomes d'aluminium et de silicium de ces phases.

Parmi les propriétés physiques des silicates, la conductibilité est l'une des moins bien connues. Nous nous proposons, dans cette Note, de décrire quelques observations faites sur un membre important de la famille des tectosilicates : l'albite, $NaAlSi_3O_8$.

La figure 1 montre le dispositif expérimental utilisé. L'échantillon a la forme d'une pastille cylindrique (A), de 16 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur environ, obtenue en comprimant sous 16 t une poudre dont les grains ont un diamètre inférieur à 40 μ. Des électrodes de platine (B) sont appliquées sur la pastille par des tiges d'alumine (C) sur lesquelles

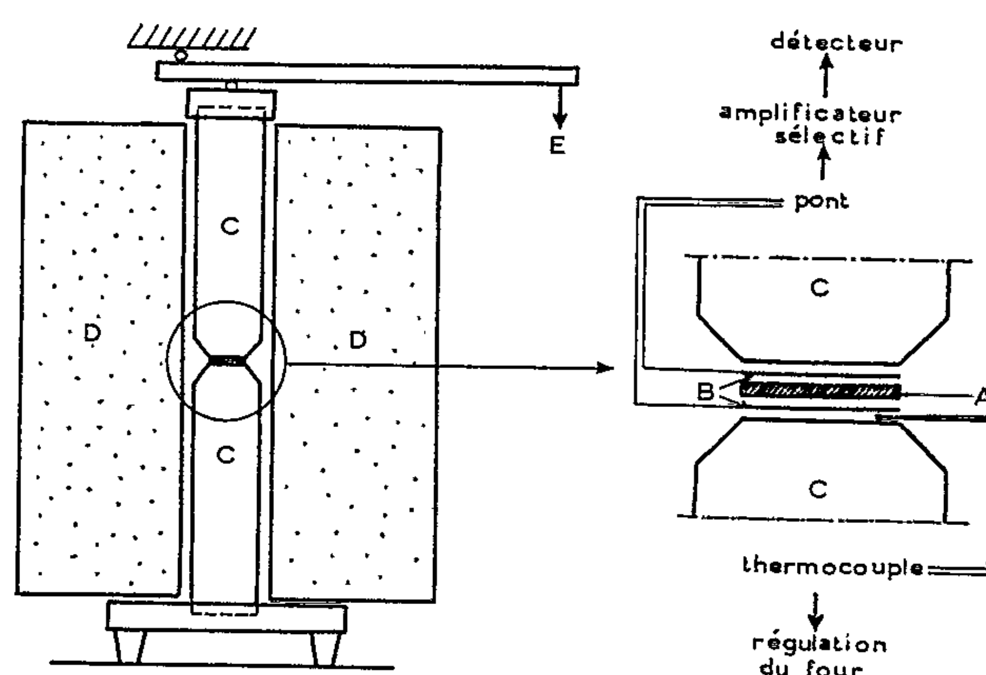


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

on exerce un effort constant par un poids (E). L'effort total sur l'échantillon est de l'ordre de 20 kg. Les tiges d'alumine sont placées dans un four (D) dont la température est contrôlée par un couple platine-platine rhodié. La cellule ainsi constituée est assimilée à une résistance pure avec une capacité en dérivation. La résistivité est celle d'un conducteur cylindrique de même dimension que la pastille d'albite. Les mesures électriques sont faites avec un pont d'impédance à la fréquence de 1 kc/s. L'équilibre du pont est contrôlé avec un oscillographe précédé d'un amplificateur sélectif calé sur la fréquence d'excitation.

Les mesures ont porté sur :

— une albite naturelle des Grisons;

— deux albites préparées par synthèse hydrothermale à 600 et 800°C sous une pression de 1 kbar. Le tableau I indique les valeurs des résistivités mesurées à 1000°C. On remarque l'écart considérable entre les résistivités de ces albites.

Les mesures étant reproductibles à 30 % près, il est exclu qu'elles soient seules responsables d'une telle dispersion. On pourrait attribuer ces écarts aux différentes origines des minéraux, mais cette explication n'est pas admissible pour les deux albites de synthèse. On peut, par contre, expliquer

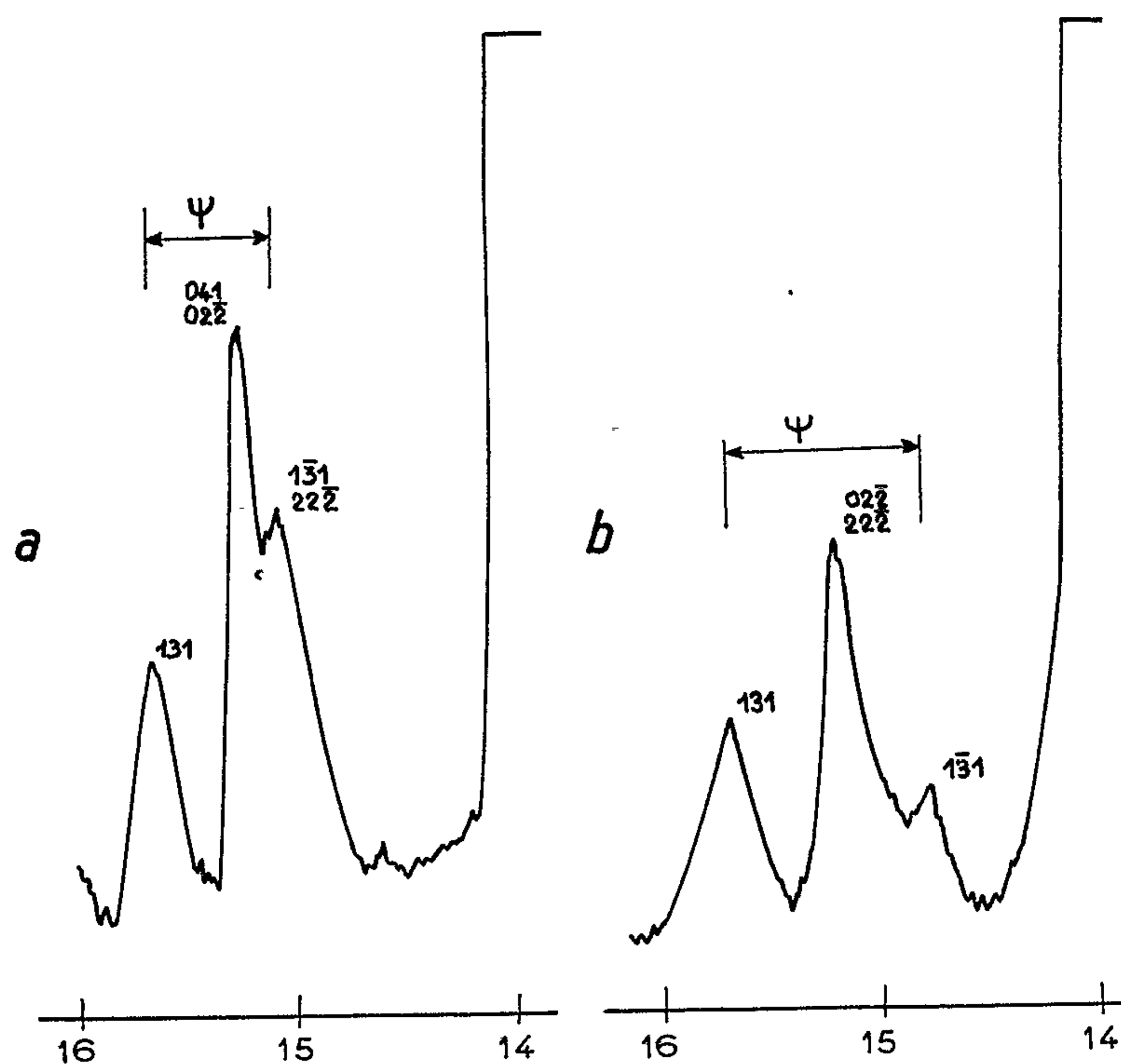


Fig. 2. — Diagrammes de rayons X de l'albite des Grisons (rayonnement K_α du cuivre) :
a, échantillon avant chauffage;
b, échantillon après chauffage à 1000°C pendant 300 h.

ce phénomène par une différence de comportement des deux formes connues de l'albite [Taylor ([1])]. Dans les cristaux d'albite les atomes d'oxygène constituent un squelette relativement peu déformable, et les atomes de silicium et d'aluminium occupent le centre de tétraèdres d'oxygène d'une manière ordonnée dans l'albite de basse température (naturelle) ou désordonnée dans l'albite de haute température (naturelle ou de synthèse).

Nous avons fait les diagrammes de rayons X de ces échantillons qui constituent le moyen le plus commode d'identification des deux phases. Les raies caractéristiques sont celles dues aux réflexions sur les plans (131) et $(1\bar{3}1)$. Si $\theta(131)$ et $\theta(1\bar{3}1)$ sont les angles de Bragg de ces deux réflexions, pour la longueur d'onde K_α du cuivre, la quantité $\psi = 2[\theta(131) - \theta(1\bar{3}1)]$

est voisine de 1° pour la forme ordonnée et de 2° pour la forme désordonnée [Mackenzie (2)]. Le résultat de cet examen (tableau I) montre que l'albite naturelle est bien une phase ordonnée, et les albites de synthèse des phases désordonnées, le désordre étant plus important pour celle obtenue à 800°C que pour celle obtenue à 600°C.

TABLEAU I.

Échantillon.	ρ (Ω.cm).	ψ.
Albite naturelle	7,8.10⁴	1°,07 ± 0,02
» de synthèse (600°C)	2,3.10³	1°,88 ± 0,02
» » (800°C)	3,5.10²	1°,92 ± 0,02

Il est d'autre part connu qu'on peut transformer la phase ordonnée en phase désordonnée par un chauffage prolongé. Nous avons utilisé cette

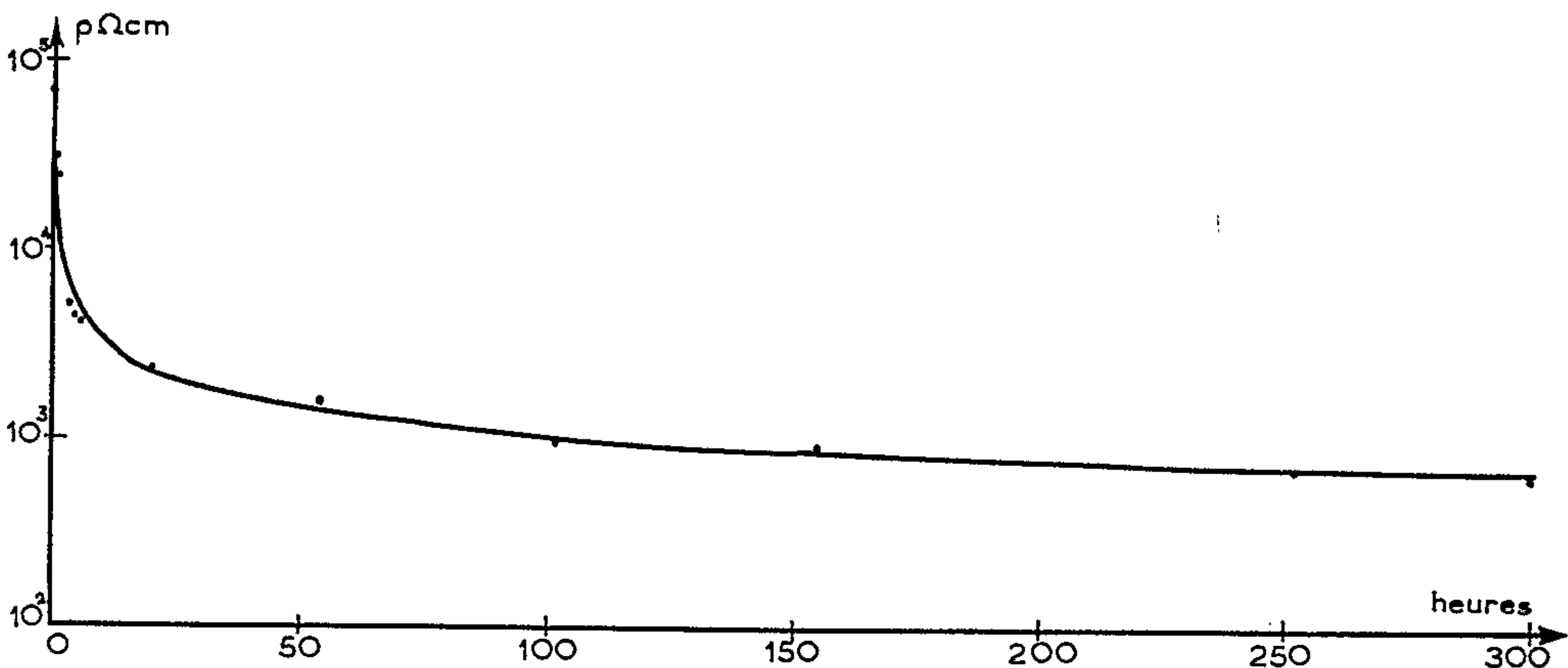


Fig. 3. — Variation de la résistivité de l'albite pendant la transformation ordre-désordre à 1000°C. Échelle logarithmique en ordonnée.

propriété pour confirmer notre interprétation en mesurant l'évolution de la résistivité de l'albite naturelle soumise pendant 300 h à une température de 1000°C. Après ce temps nous avons constaté, sur les diagrammes de rayons X (*fig.* 2), que l'albite était devenue désordonnée avec un angle ψ de 1°,80. La résistivité, dont la variation est traduite par la figure 3 et le tableau II, a atteint une valeur comparable à celles obtenues pour des échantillons de synthèse.

TABLEAU II.

Temps (h).	ρ (Ω.cm).	Temps (h).	ρ (Ω.cm).
0	7,8.10⁴	20	2,2.10³
1	3,1 »	54	1,5 »
2	2,4 »	101	9,9.10²
3	8,4.10³	155	9,4 »
4	5,2 »	202	7,8 »
5	4,5 »	252	7,2 »
6	4,1 »	300	6,3 »

Il apparaît donc que le degré d'ordre de l'albite soit le principal responsable des écarts de résistivité observés.

Dans l'hypothèse où les ions sodium sont les porteurs de charge, on peut donner de l'évolution de la résistivité une explication qualitative. La transformation ordre-désordre affectant les ions silicium et aluminium, l'entourage immédiat des ions sodium va être modifié. L'énergie de liaison des ions sodium est vraisemblablement plus grande dans la phase ordonnée, deux aluminium étant plus proches, que dans la phase désordonnée et la mobilité de ceux-ci doit y être plus petite. On doit donc s'attendre à observer une diminution de la résistivité au fur et à mesure qu'on passe de la phase ordonnée à la phase désordonnée.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) W. H. TAYLOR, *Z. Krist.*, 85, 1933, p. 425.

(2) W. S. MACKENZIE, *Amer. J. Sc.*, 255, 1957, p. 481.

(*Laboratoire de Minéralogie,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

GÉOLOGIE. — *Découverte de sédiments d'âge aptien près de Bargême (Var). Leur importance paléogéographique.* Note (*) de M. **Pierre Cotillon**, transmise par M. Léon Moret.

Existence à la latitude d'Escragnolles et Gourdon, dans une zone où partout ailleurs s'observe une lacune de l'Aptien, d'un petit gisement lenticulaire de Bédoulien et de Gargasien parfaitement datés par les Ammonites et la microfaune. La présence de ce jalon entre l'Aptien du domaine alpin et celui de la basse Provence permet de conclure définitivement à la non-émersion de la région à la fin du Barrémien.

Le Crétacé inférieur subalpin de l'arc de Castellane est fréquemment affecté de lacunes sédimentaires d'importance très variable suivant les points. La plus marquée tant par sa durée que par son extension géographique est la lacune aptienne décelée depuis fort longtemps. Ainsi, dans le Nord du Var et le Sud des Basses-Alpes, divers travaux font état d'une superposition directe de l'Albien glauconieux sur une surface barrémienne durcie et taraudée [(1) à (5)]. W. Kilian précise en outre (6) que, dans les Basses-Alpes, la réduction puis la disparition de l'étage s'effectue assez brutalement au Sud de la ligne Majastres, Levens, Châteauneuf-les-Moustiers, Rougon, Robion, Castellane, Demandolx, Saint-Auban. A l'Est, dans les Alpes-Maritimes, Ch. Jacob puis J. Goguel définissent comme limite sud des dépôts aptiens de type pélagique la ligne Saint-Auban - vallée de l'Esteron. Au-delà, ceux-ci disparaissent progressivement. J. Goguel pense, ainsi qu'en témoigne sa carte de répartition de faciès, que cette disparition intéresse d'abord le Bédoulien puis le Gargasien et il délimite entre Lane et Esteron une zone à « Gargasien sans Bédoulien » : passant au Sud à une région où la lacune de l'Aptien est totale.

Depuis, de nouveaux travaux tendent à montrer que la répartition de l'Aptien est loin d'obéir toujours aux schémas proposés. Dans les Alpes-Maritimes, tout d'abord, L. Ginsburg (7) et surtout J. Fromaget (8) démontrent la même année l'appartenance au Gargasien d'une bande de terrains marneux reposant sur du Bédoulien bien daté, et s'étendant entre Séranon et la ferme de la Haute Vallette à quelque 10 km au Sud de l'Esteron. Ces faits sont en cours de révision. A l'Ouest enfin, vient d'être découvert près de Bargême, un gisement d'Aptien à environ 14 km au Sud de Castellane, soit à la latitude d'Escragnolles et Gourdon.

Dans ce secteur s'observe un Néocomien marno-calcaire de type néritique à Oursins surmonté par un Barrémien calcaire plus ou moins complet. Cet étage, normalement limité par un « hard-ground », est généralement recouvert, après lacune complète de l'Aptien, par de l'Albien moyen ou supérieur gréso-glauconieux. Or, au Nord-Ouest de la Ferme de la Castagne, les calcaires barrémiens prennent subitement une épaisseur inusitée et voient leur partie supérieure passer au Bédoulien. Une coupe levée dans

un affluent rive gauche du bas vallon de Saint-Laurent ([9]) illustre bien ce fait.

On observe de bas en haut :

— 23 m de calcaires sans fossiles appartenant à la fois à l'Hauterivien supérieur et au Barrémien inférieur;

— 50 cm : calcaire glauconieux contenant au sommet des nodules de remaniement. Ce niveau a fourni en d'autres coupes des *Pulchellia* et des *Holcodiscus*;

— 15 m : calcaires un peu plus marneux, pétris de petits *Barremites* dans leur partie moyenne, glauconieux à leur sommet. Les derniers bancs ont livré *Hemihoplites* cf. *feraudianus* d'Orb. ([10]) d'âge barrémiens upérieur.

A partir de ce niveau, la sédimentation prend un caractère nouveau : on compte une quinzaine de mètres de calcaires grisâtres à silex régulièrement entrecoupés de passées calcaréo-marneuses en plaquettes de 1 à 2 m de puissance. Une riche faune bédoulienne apparaît à leur sommet : *Costidiscus recticostatus* d'Orb, *Ancyloceras matheroni* d'Orb, *Cheloniceras* sp., *Crioceras* gr. *fallauxi* Uhlig, *Pseudohaploceras matheroni* d'Orb, *Deshayesites consobrinus* d'Orb, *D. deshayesi* Leym. Le dernier banc est limité par une surface rubéfiée traduisant un léger arrêt de sédimentation.

La coupe peut être complétée plus en amont, le long d'un autre affluent du vallon Saint-Laurent ($X = 939{,}84$; $Y = 167{,}44$). Là, viennent directement sur les calcaires bédouliens :

— 4 m de marnes grises très argileuses, légèrement glauconieuses, avec passées lenticulaires de quelques centimètres d'épaisseur riches en oolithes ferrugineuses. La base de ce niveau contient sur 50 cm environ une microfaune dont beaucoup de formes sont à affinité barrémobédoulienne : *Gaudryina* aff. *dividens* Grabert, *Spiroplectinata* sp., *Marssonella kummi* Zedler, *M.* cf. *trochus* d'Orb., *Dorothia filiformis* Berth., *Tritaxia pyramidata* Reuss, *Lenticulina* aff. *oligostegia* Reuss, *Vaginulina striolata* Reuss, *Pseudoglandulina humilis* Roemer, *Gavelinella barremiana* Bettenst., *Conorotalites bartensteini intercedens* Bettenst., *C. Bartensteini aptiensis* Bett., *Hedbergella infracretacea* Glaess., *Hedbergella* sp. [formes variées apparentées aux « Globigérines d'Angles » de S. Guillaume et J. Sigal ([11])], *Globigerinelloides gottisi* Chevalier, *Pontocyprella* cf. *maynci* Oertli, *Paracypris* cf. *jonesi* Bonnema, tandis qu'au-dessus apparaît une très riche association gargasienne : *Schakoïna cabri* Sigal, *Sch. pustulans* Bolli, *Globigerinelloïdes ferreolensis* Moull., Gl. *escheri* Kauf. *G. duboisi* Cheval., *Hastigerinella bizonæ* Cheval., *Neocythere mertensi* Oertli, *Cythereis büchleræ* Oertli, *Cythereis bartensteini* Oertli, *Cytherella ovata* Roemer, *C.* cf. *parallela* Reuss;

— 8 m environ de marnes d'aspect identique mais sans oolithes. On note la disparition complète des *Schakoïna*, le grand développement de *Globigerinelloïdes ferreolensis* et *G. gottisi*, enfin l'apparition au sommet de *Gl. algeriana* Cush. et T. Dam et de « *Biglobigerinella* »;

— 3 m : marnes beaucoup plus sombres. Aux espèces précédentes s'ajoutent *Gavelinella intermedia* Berth. et les premiers représentants de *Hedbergella trochoïdea* Gandolfi, tandis que disparaît *Gavelinella barremiana.*

Après une interruption de quelques mètres apparaît un petit arrachement de marnes légèrement sableuses, à Belemnites, contenant une microfaune albienne (*Gavelinella reussi* Kahn, *G. plummeræ* Tappan, *Discorbis minimus* Vieaux, *Valvulineria gracillima* T. Dam.).

Malgré le peu d'affleurements utilisables, des observations dans les environs de Bargême montrent que les niveaux décrits, sans être toujours aussi développés qu'au Vallon Saint-Laurent, forment une lentille ellipsoïdale de petit diamètre n'excédant pas 1 à 1,500 km et qui s'allonge en direction Est-Ouest sur une distance inconnue mais inférieure à 8 km. Il s'agit donc là d'un « îlot » sédimentaire de dimensions fort réduites mais présentant néanmoins un grand intérêt à divers points de vue :

1° Sa position très méridionale, nettement au-delà de la limite sud des terrains aptiens admise depuis W. Kilian, en fait le seul gisement connu dans le Nord du Var et un jalon entre les dépôts du domaine alpin et ceux de la basse Provence.

2° Bédoulien et Gargasien y sont complets et représentés par des sédiments pélagiques, d'épaisseur appréciable et de faciès un peu particulier : ainsi, les importants niveaux de calcaires marneux notés dans le Bédoulien donnent-ils à ce dernier une allure bien différente de celle qui le caractérise au Nord de Castellane, à Angles ou Vergons par exemple. Là, s'observent en effet des calcaires plus massifs, en bancs compacts séparés de joints marneux peu épais. En conséquence, il est possible que l'Aptien inférieur de Bargême annonce lithologiquement le faciès de la Bédoule aux intercalations marneuses particulièrement nombreuses et développées. Quant au Gargasien, il ne renferme pas d'Ammonites pyriteuses et sa puissance est réduite comparée à celles qui lui sont connues dans le domaine vocontien. En revanche, la totalité des sous-zones micropaléontologiques définies récemment par M. Moullade ([12]) y sont représentées. La présence d'oolithes ferrugineuses dans sa partie basale est liée, comme nous allons le voir, aux conditions particulières de son dépôt.

3° Enfin l'existence même de ce gisement permet de trancher définitivement la question de l'émersion ou de la non-émersion de la région après le Barrémien, et par là-même, de se prononcer sans ambiguïté sur la signification de la lacune aptienne. Les anciens auteurs passèrent ce problème sous silence, ou créèrent une équivoque en faisant état [([3]), ([13])] d'une transgression de l'Albien sur le Barrémien. Actuellement, tous se sont rangés à l'avis de J. Goguel ([4]) pour qui l'émersion n'est pas nécessaire pour expliquer la lacune en question, celle-ci pouvant être due à une non-sédimentation par courants. La surface limitant le Barrémien vers le haut offre de fait l'image d'un magnifique « hard ground » ferruginisé, glauconieux et phosphaté. Seul, J. Fromaget en 1950 ([14]) parlait explicitement de

l'émersion post-barrémienne, qui, selon lui, n'avait pas été générale, épargnant plus à l'Est la haute vallée du Loup ([15]). Cette interprétation pourrait à la rigueur se justifier si la disparition de l'Aptien se faisait définitivement au-delà de la limite bien tranchée proposée par W. Kilian, elle ne peut évidemment être soutenue du jour où se rencontrent bien en avant de cette limite des gisements de quelques kilomètres carrés *complètement isolés* et présentant par surcroît une sédimentation franchement pélagique. Aucune terre émergée n'est donc apparue dans la région à la fin du Barrémien, aussi la cause la plus vraisemblable de la lacune aptienne est-elle bien la suppression de toute sédimentation par des courants balayant de vastes surfaces sous-marines. Seules certaines dépressions du fond ont pu fonctionner comme des pièges à sédiments et se combler de dépôts apparaissant aujourd'hui comme des lentilles isolées, surajoutées à la série normale. C'est une de ces lentilles qui a été découverte près de Bargême. Les oolithes ferrugineuses qu'on y trouve ont dû prendre naissance sur la surface durcie du Barrémien puis se déverser en coulées successives dans la dépression où se formaient les dépôts argileux du Gargasien; il en est résulté ce curieux mélange de sédiments formés en des milieux totalement différents.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) E. FALLOT, *Thèse*, 1885.
([2]) W. KILIAN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 23, 1895, p. 659-803.
([3]) C. JACOB, *Thèse*, 1907.
([4]) J. GOGUEL, *Bull. Carte géol. Fr.*, 44, no 215, 1944, p. 457-518.
([5]) P. COTILLON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1372.
([6]) W. KILIAN, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 431.
([7]) L. GINSBURG, *Bull. Carte géol. Fr.*, no 239, 1953, p. 145-159.
([8]) J. FROMAGET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 917.
([9]) *Feuille au* 20 000e, *Fayence* no 1. X = 939,28; Y = 167,10.
([10]) R. Busnardo a bien voulu se charger de la détermination des Ammonites.
([11]) S. GUILLAUME et J. SIGAL, Prétirage *Colloque Crétacé inférieur*, 1963.
([12]) M. MOULLADE, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1965, p. 48.
([13]) E. HAUG, *Traité de Géologie*, 11, 1907.
([14]) J. FROMAGET, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 453.
([15]) Où l'auteur signale l'Aptien qu'il décrira en 1953.

(*Institut de Géologie*, 86, *rue Pasteur, Lyon, Rhône.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur quelques observations sédimentologiques concernant le Cénomanien de la région d'Angoulême.* Note (*) de M. **Pierre Moreau**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une grande variété pétrographique caractérise l'étage cénomanien autour d'Angoulême. La sédimentation apparaît, dès cette époque, sous l'influence de la tectonique locale à prédominance verticale.

De Fléac à Grassac, le Cénomanien développe sur 25 km une auréole d'affleurements jalonnée au Nord par une série de témoins crétacés conservés pour la plupart dans des compartiments affaissés.

1. *Stratigraphie et tectonique.* — L'étage est représenté par sept horizons pétrographiques. Les faunes sont avant tout liées aux faciès littoraux. De bas en haut la série s'établit ainsi :

1. Argiles lignitifères de Coquand [1].
2. Sables et grès calcaires à quartz et glauconie : 8 m. Les Ostracés sont très abondants dans la partie inférieure de ce niveau. Vers le sommet au contraire la phase détritique et la macrofaune ont tendance à régresser. La microfaune devient prépondérante avec les genres *Præalveolina sp.*, *Ovalveolina sp.*, des Milioles.
3. Marnes et calcaires marneux à Rudistes : 15 m. Cet horizon est caractérisé par les articles de *Caprinella triangularis* d'Orb. et les genres précités de Foraminifères.
4. Marnes bleues à *Ostrea flabellata* d'Orb.
5. Sables quartzeux et micacés localement consolidés : 1 à 7 m. Les huîtres possèdent un test épais notamment l'*Ostrea biauriculata* Lam.
6. Calcaire à *Caprinella triangularis* d'Orb. et Nérinées : 1 à 2 m.
7. Marnes grises à *Ostrea columba* var. *major* d'Orb.

Des failles nombreuses affectent le Cénomanien et les effets verticaux se superposent au mouvement synclinal général du Crétacé. Deux structures principales se dégagent.

1. Au Nord-Est d'Angoulême le graben de Champniers est en relation probable avec la faille de l'Échelle. Le Cénomanien presque complet y est abaissé de 40 m.
2. A Fléac, deux systèmes de cassures orientés Nord-Ouest - Sud-Est et Nord-Sud déterminent des compartiments dénivelés dans le Jurassique supérieur et le Cénomanien.

2. *Sédimentologie* [2]. — 1° Les niveaux détritiques grossiers, sables et grès, ont fait l'objet d'analyses sédimentologiques, granulométriques, examen des minéraux lourds et des structures. La fraction minérale lourde renferme une association principale d'ubiquistes et une association de minéraux de métamorphisme. Les éléments majeurs sont la tourmaline

prédominante au-dessus de 150 μ, le zircon prépondérant entre 150 et 40 μ, l'anatase très abondant, le rutile, la staurotide, le disthène, l'andalousite. Leur origine se situe dans les roches plutoniques acides et mésométamorphiques de la bordure limousine du Massif Central. Ce qui explique aussi l'absence de minéraux basiques et certains caractères du zircon (zonage, pléochroïsme).

Le matériel détritique cénomanien provient pour l'essentiel d'une reprise d'un stock préexistant contenu dans les niveaux du substrat jurassique, Infralias, Lias, Portlandien inférieur. L'érosion continentale antécénomanienne du socle est un autre facteur possible d'alimentation. Deux faits permettent de l'envisager. De nombreux grains de quartz portent des traces antérieures à l'usure marine qui peuvent résulter d'actions éoliennes ou de l'altération chimique. Le grenat fait défaut dans les sédiments cénomaniens. Plusieurs auteurs ont noté la disparition des grenats en pays arides et l'ont rapportée à une altération climatique. Un apport contemporain issu directement du socle a pu enfin se produire, mais en faible proportion. Il existe une petite portion de grains non usés d'aspect très frais.

2° Le stock terrigène a subi un bon triage granulométrique de type littoral. Il n'y a pas de base grossière. Les dimensions des éléments sont comprises entre 100 et 50 μ.

Les variations de l'indice de classement (A. Rivière) et plus encore de la médiane et des quartiles rendent compte, dans la distribution des éléments détritiques, d'une sorte d'étalement à partir de zones privilégiées situées au niveau des horsts et des grabens. Ceux-ci auraient pu jouer un rôle de hauts-fonds dans le milieu littoral.

Au-dessus d'eux, les courbes cumulatives ramenées aux formes canoniques (*Méthode de A. Rivière*) font encore apparaître une nette tendance au faciès linéaire, indice d'actions littorales aux abords des plages. Ailleurs domine le faciès parabolique classique des sédiments non évolués, qui pourrait traduire ici une tendance à une régression évolutive par remaniement et lévigation.

3° Dans les grès, les structures montrent l'existence de déformations et de phénomènes physicochimiques intraformationnels, liés aux mécanismes de compaction et à la circulation des eaux interstitielles.

La glauconie a subi une altération *in situ*. Elle est en partie détruite et remplacée par des fantômes ocreux. Le fer libéré a diffusé selon un cheminement préférentiel tenant compte des fissures, des plans de cristallisation et de la porosité, vacuoles et empreintes organiques.

Les faciès très calcaires, tels ceux de Fléac et Champniers, renferment des galets et des zones calcaires ou marno-calcaires impressionnées par le contexte cristallin. Fréquemment les grains de glauconie et les larges cristallisations de calcite sont brisés et envahis par un remplissage secondaire crypto- ou microcristallin.

3. *Conclusions.* — Le caractère préliminaire de cette étude ne permet pas d'apporter de conclusions formelles. Néanmoins il fait apparaître des indices, des aspects des mécanismes sédimentaires qui vont orienter mes recherches.

Les *mouvement verticaux semblent avoir eu de sérieuses conséquences sur la sédimentation cénomanienne puisqu'elle tient compte des lignes directrices de la tectonique locale.* C'est là le fait dominant, car l'influence directe du Limousin cristallin est demeurée faible.

La cause d'une telle relation serait à rechercher dans une *amorce de mise en place, dès le Crétacé,* de la structure en horsts et grabens.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) H. Coquand, *Description physique, géologique, paléontologique de la Charente*, Besançon, I, 1958.

(2) Travaux consultés : A. Cailleux et J. Tricart, *Initiation à l'étude des sables et des galets*, C. D. U. et S. E. D. E. S., 1959; S. Duplaix, *Détermination microscopique des minéraux des sables*, Paris, 1948; H. B. Milner, *Sedimentary Petrography*, Londres, II, 1962, p. 1 à 207; A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 145 et 155.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, rue de l'Université, Poitiers, Vienne.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Essai d'explication de l'origine des grès de plage. Cas des grès de plage coralliens.* Note (*) de M. **Jean Trichet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les grès de plage affleurent de façon très constante sur les plages des îles coralliennes, hautes ou basses (atolls au sens strict). Ils se présentent toujours sous forme de dalles gréseuses pendant légèrement (d'une dizaine de degrés environ) vers la mer ou vers le lagon (dans le cas des plages intérieures des atolls) et semblant de la sorte y prendre racine. La petite falaise qu'ils déterminent du côté de l'île n'excède pas 30 cm et disparaît bien souvent sous le sable de la plage tant le pendage de la dalle est faible.

Trois traits importants s'imposent vite à l'observateur :

1° l'enracinement de la dalle dans la partie de la plage proche de l'eau salée n'est jamais bien profond ni lointain. A la dalle de grès fait suite à nouveau le sable ou le platier corallien;

2° la cimentation de la dalle est maximale en surface et diminue vers le bas. L'épaisseur des dalles est de l'ordre de quelques dizaines de centimètres; à leur base on retrouve le sable de la plage environnante;

3° les éléments du grès ainsi constitué sont bien ceux du sable de la plage. Dans le cas des sables purement coralliens, le « grès » est, en réalité, fait d'éléments calcaires, cimentés par un ciment calcaire aragonitique. Dans le cas des plages des îles hautes (Tahiti, Moorea par exemple), les éléments figurés sont basaltiques, parfois constitués de cristaux de pyroxène ou d'olivine, repris dans un ciment calcaire aragonitique. Plusieurs auteurs ont décrit des fragments d'objets inattendus incorporés à des grès consolidés (morceaux de filets de pêcheurs, fragments de bouteilles, etc.).

En somme, ces dalles ont pris — ou prennent naissance — dans les plages, de façon stricte, et y constituent un niveau induré, en anneau discontinu le long des plages.

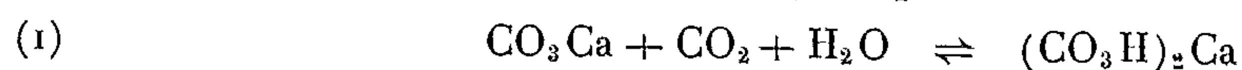
L'origine de cette cimentation a déjà reçu plusieurs explications, dans trois directions :

a. l'eau de mer remonterait par ascension capillaire dans le sable de la plage, y déposerait ses sels et le cimenterait [Kindle (1), Emery et Foster (2)];

b. rôle d'une activité biologique conduisant à un dépôt de calcaire [Nesteroff (3)].

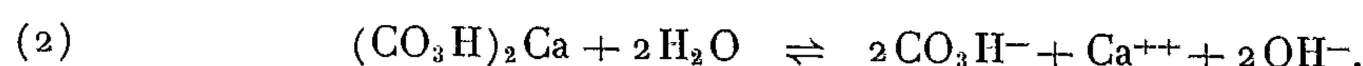
La première hypothèse ne tient pas compte des phénomènes de redissolution inévitables des sels solubles déposés par la mer et n'explique pas la nature aragonitique du ciment. Par ailleurs, nous n'avons pas observé d'activité biologique dans les grès étudiés, en particulier dans la zone où nous les avons vus se former (1 m de profondeur de sable).

c. L'idée de la possibilité d'une précipitation directe du carbonate de calcium de l'eau interstitielle est plus généralement admise [Gardiner (4), Emery et coll. (5), Lucas et Rémy (communication orale)]. C'est cette hypothèse que nous avons précisée : les grès de plage se formeraient dans la zone de contact de l'eau douce (saturée en carbonate et bicarbonate de calcium dissous) et de l'eau salée (riche elle aussi en ions Ca^{++}). Du point de vue bilan chimique, il y aurait chute de la réserve alcaline de l'eau douce (définie comme la somme des carbonates et des bicarbonates de calcium et de magnésium dissous) [Rivière (6)]. L'apport d'ions Ca^{++} par l'eau de mer déplace, en effet, de la droite vers la gauche les réactions (2) puis (1) d'équilibre des carbonates de calcium, rappelées ci-dessous, et conduit immanquablement à la précipitation de CO_3Ca.



(1) $$CO_3Ca + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (CO_3H)_2Ca$$

et



(2) $$(CO_3H)_2Ca + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,CO_3H^- + Ca^{++} + 2\,OH^-.$$

C'est ce que nous avons vérifié en pratiquant quatre sondages destinés à prélever l'eau de la nappe pour y mesurer la réserve alcaline et la salinité, puis une tranchée montrant la position du grès de plage par rapport à la nappe et permettant d'évaluer sa cimentation (indiquée sur la figure par la densité du pointillé) (plage de l'île de Moorea).

La tranchée a été creusée jusqu'à une profondeur de 2,50 m environ de façon à pouvoir observer l'épaisseur totale du grès et ses rapports avec le sable sous-jacent. Les prélèvements d'eau ont été faits dans la partie supérieure de la nappe, c'est-à-dire dans la nappe d'eau salée pour les sondages nos 1 et 2 (à 40 cm de profondeur par rapport à la surface de la plage dans le cas du sondage no 2) et dans la nappe d'eau douce pour les sondages nos 3 et 4 (respectivement à 1 et 1,50 m de profondeur par rapport au sable de la plage).

Sondage n°	Réserve alcaline (en cm³ de HCl N/50).	Salinité (en g/l de NaCl).	Eau de la nappe.
1	2,90	36	Salée
2	3,01	30	»
3	7,03	0,5	Douce
4	7,29	0,1	»

L'observation de la coupe et la lecture du tableau conduisent à la conclusion suivante : à mesure que la salinité de l'eau douce augmente la réserve alcaline diminue et la cimentation du sable de la plage devient plus sensible. Le lieu de prédilection pour la formation du grès semble être la base de ce biseau de la nappe d'eau douce en contact avec l'eau salée. La dalle prend naissance dans le sable de la plage, dans la zone de battement de ce biseau : l'extension du grès dépendra de celle de la nappe d'eau douce en fonction des saisons et, à l'échelle de la journée, des très faibles marées qui affectent le lagon des îles du Pacifique. L'absence d'enracinement du grès dans la mer ou l'île se comprend aisément. La consolidation de la

surface des dalles se fait postérieurement et se traduit d'ailleurs par une transformation du ciment aragonitique en ciment calcitique.

Une telle explication est très générale du point de vue géochimique [Rivière ([6])]. Elle s'applique à tous les cas de précipitations de calcaire dans les zones de contact d'une nappe d'eau douce riche en carbonates dissous et d'une nappe d'eau salée. Les plages sont des domaines privilégiés pour une telle rencontre; les grès de la plage s'y formeront pourvu que l'eau douce soit riche en sels de calcium dissous. La dissolution des sables coral-

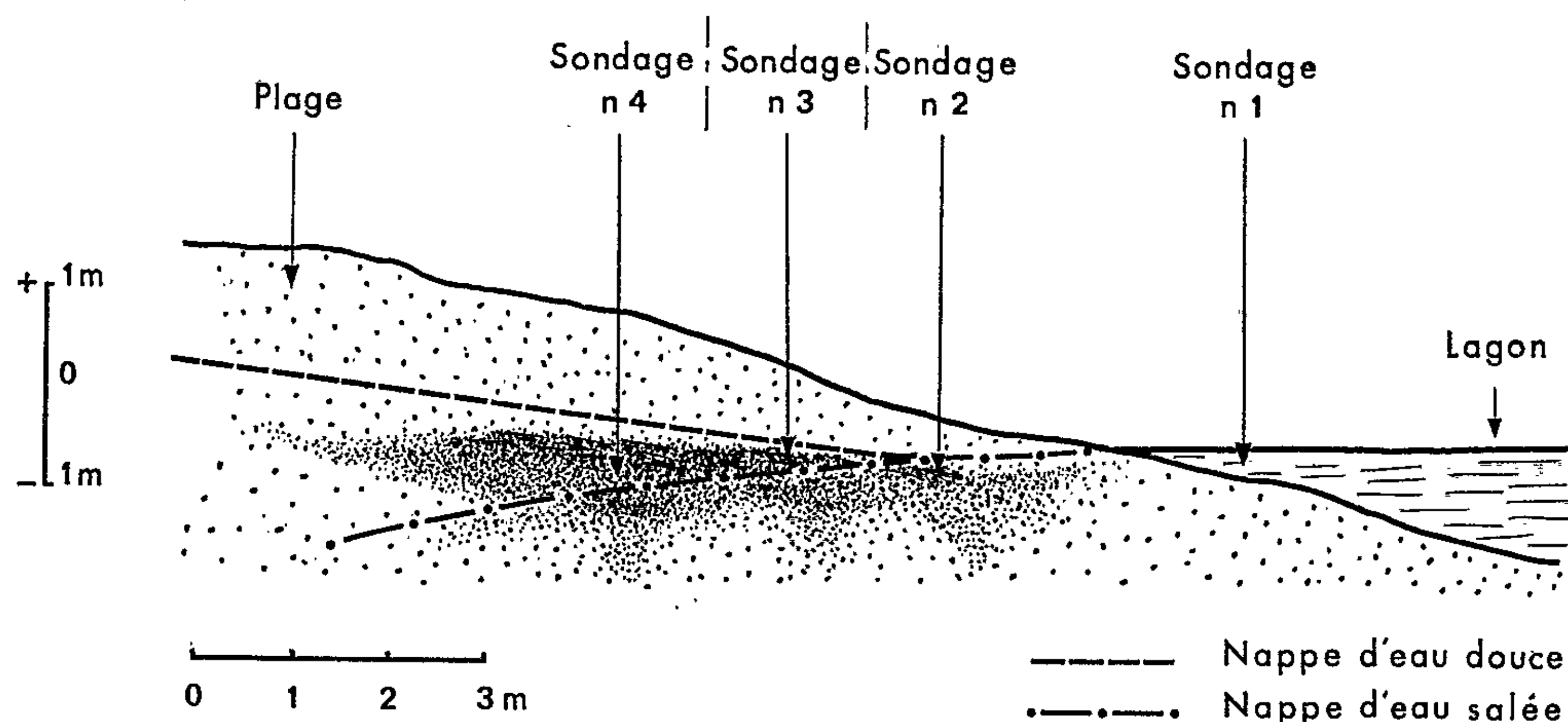


Figure indiquant la position et le degré de cimentation d'un grès de plage actuellement en formation. (île de Moorea, plage côté lagon; îles de la Sonde, Polynésie française). (L'extrémité des flèches se rapportant aux sondages indique la profondeur du prélèvement d'eau dans la nappe.)

liens (aragonitiques) assure une telle concentration dans l'eau douce des atolls étudiés, et l'absence de tels grès dans les plages de sables quartzeux tient à la pauvreté en carbonates de l'eau qui les traverse.

Du point de vue morphologique, de telles dalles indurées dans le sable d'une plage peuvent y déterminer des niveaux hydromorphes et nous avons observé des accumulations locales de matières organiques à leur surface.

Notons enfin que le fait de l'affleurement de telles dalles de grès est un précieux indice d'érosion de la plage et que les niveaux de grès bien observables dans les îles du Pacifique correspondent à un mouvement relatif négatif des atolls par rapport à la mer au cours de leur récente histoire quaternaire.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) E. M. Kindle, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 29, 1918, p. 471-487.

([2]) K. O. Emery et J. F. Foster, *J. Marine Research*, 7, n° 3, 1948, p. 644-654.

([3]) W. D. Nesteroff, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2547.

([4]) J. S. Gardiner, *Coral reffs and atolls*, Mac Millan Co., New-York, 1931.

([5]) K. O. Emery, J. I. Tracey et H. S. Ladd, *Geology of Bikini and nearby atolls*. Part. I : *Geological Survey*, Prof. Paper, n° 260 A, 1954.

([6]) A. Rivière, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2080.

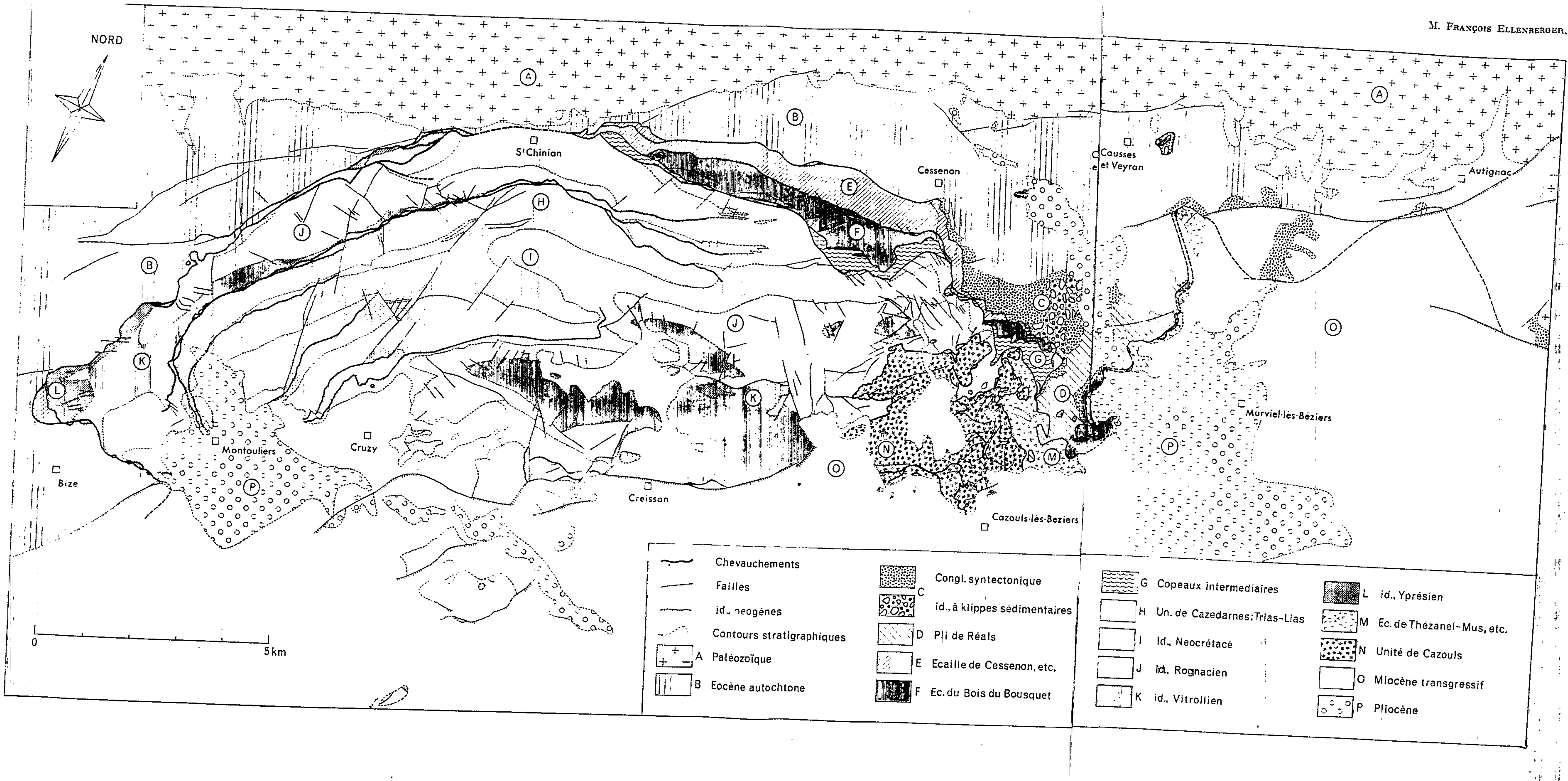
(*Laboratoire de Géologie de l'E. N. S.*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

ERRATUMS.

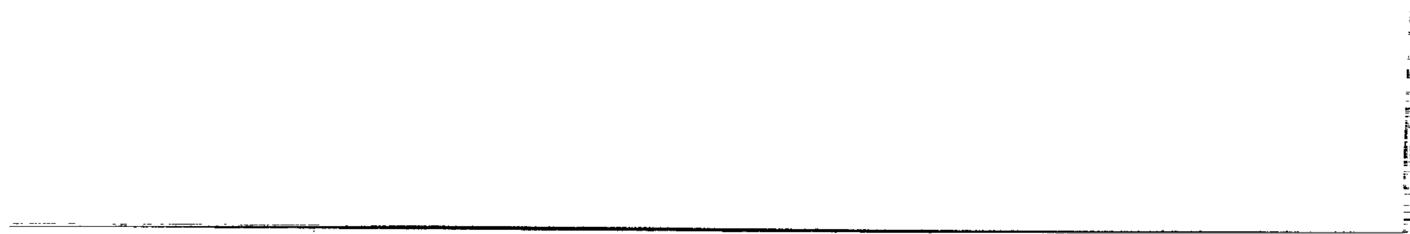
(*Comptes rendus* du 28 juin 1965.)

Note présentée le 9 juin 1965, de M. *François Ellenberger*, L'arc de Saint-Chinian (Hérault) et la technique languedocienne :

Page 6940, cette nouvelle planche remplace la précédente déjà insérée. Un incident technique s'étant produit au cours du tirage.



NORD
St Chinian
Cessenon
Causses et Veyran
Autignac
Murviel-lès-Béziers
Cazouls-lès-Beziers
Creissan
Cruzy
Montouliers
Bize
0
5 km
Chevauchements
Failles
id., neogènes
Contours stratigraphiques
A Paléozoïque
B Eocène autochtone
C Congl. syntectonique
id., à klippes sédimentaires
D Pli de Réals
E Ecaille de Cessenon, etc.
F Ec. du Bois du Bousquet
G Copeaux intermediaires
H Un. de Cazedarnes: Trias-Lias
I id., Neocrétacé
J id., Rognacien
K id., Vitrollien
L id., Yprésien
M Ec. de Thézanel-Mus, etc.
N Unité de Cazouls
O Miocène transgressif
P Pliocène



SÉISMOLOGIE. — *Structure de la croûte et spectres d'énergie des ondes longitudinales P.* Note (*) de M. **Bagher Mohammadioun**, présentée par M. Jean Coulomb.

Les foyers des séismes d'Alaska se placent dans une bande plongeant sous le continent, à la limite des structures continentale et océanique; une relation apparaît entre les structures et les spectres d'énergie.

Les spectres d'énergie des ondes longitudinales P ont été calculés par transformation de Fourier sur le début de 22 enregistrements de séismes d'Alaska obtenus à Garchy au moyen de séismographes électromagnétiques réglés en « Galitzine » (cas de la racine quadruple). Quinze de ces séismes sont des répliques du grand tremblement de terre du 28 mars 1964; ils se répartissent géographiquement (*fig.* 1) en deux régions : baie du Prince Guillaume (*a*) et sud de l'île Kodiak (*b*).

Les profondeurs de foyer déterminées soit par l'United States Coast and Geodetic Survey, soit par la différence *p*P — P entre le temps d'arrivée des ondes *p*P réfléchies près de l'épicentre et celui des ondes P, ont été comparées à la structure de la croûte terrestre d'après les profils de réfraction séismique obtenus par G. G. Shor (*fig.* 1). Ces profils définissent la surface de Mohorovičić sous le continent (profondeur : 29 km), sous le plateau continental (23-24 km), sous la fosse Aléoutienne (profondeur augmentant de 13,4 km près de l'île Adak à 15 km près de l'île Kodiak) et sous la plaine abyssale (9-11 km).

Nous avons étudié la répartition des foyers par rapport à la discontinuité de Mohorovičić en portant en ordonnées les profondeurs en kilomètres au-dessous du niveau de la mer, en fonction des distances mesurées, normalement à la direction de la fosse Aléoutienne, à partir de l'isobathe — 1 km. Sur le graphique, les foyers de la région (*b*) s'alignent dans une bande comprise entre la structure continentale et la structure océanique et plongeant sous le continent. Par contre, ceux de la région (*a*) se trouvent décalés par rapport aux précédents vers l'intérieur du continent, comme l'est la chaîne de l'Alaska par rapport à la chaîne Aléoutienne. Ce décalage est dû à l'élargissement des structures de la région (*b*) vers la région (*a*). Tous les foyers se placent dans la même bande si l'on substitue, aux distances vraies, les distances « réduites » (*fig.* 1 et 2).

Les spectres d'énergie (*fig.* 3) se classent en quatre groupes correspondant à des alignements sensiblement parallèles à l'intérieur de la bande définie ci-dessus :

1. Les spectres 1 à 6 caractérisant les séismes dont les foyers sont situés dans la croûte continentale; ils sont étroits et de basse fréquence, avec un déplacement du maximum vers les hautes fréquences dans le séisme le moins profond. La forme du spectre 3 (très étroit, avec maximum de très basse fréquence) peut s'expliquer par la grande énergie du séisme principal.

Fig. 1. — Distance réduite = pp'/distance isobathe — 1 km chaîne Alaska et — 1 km chaîne Aléoutienne.

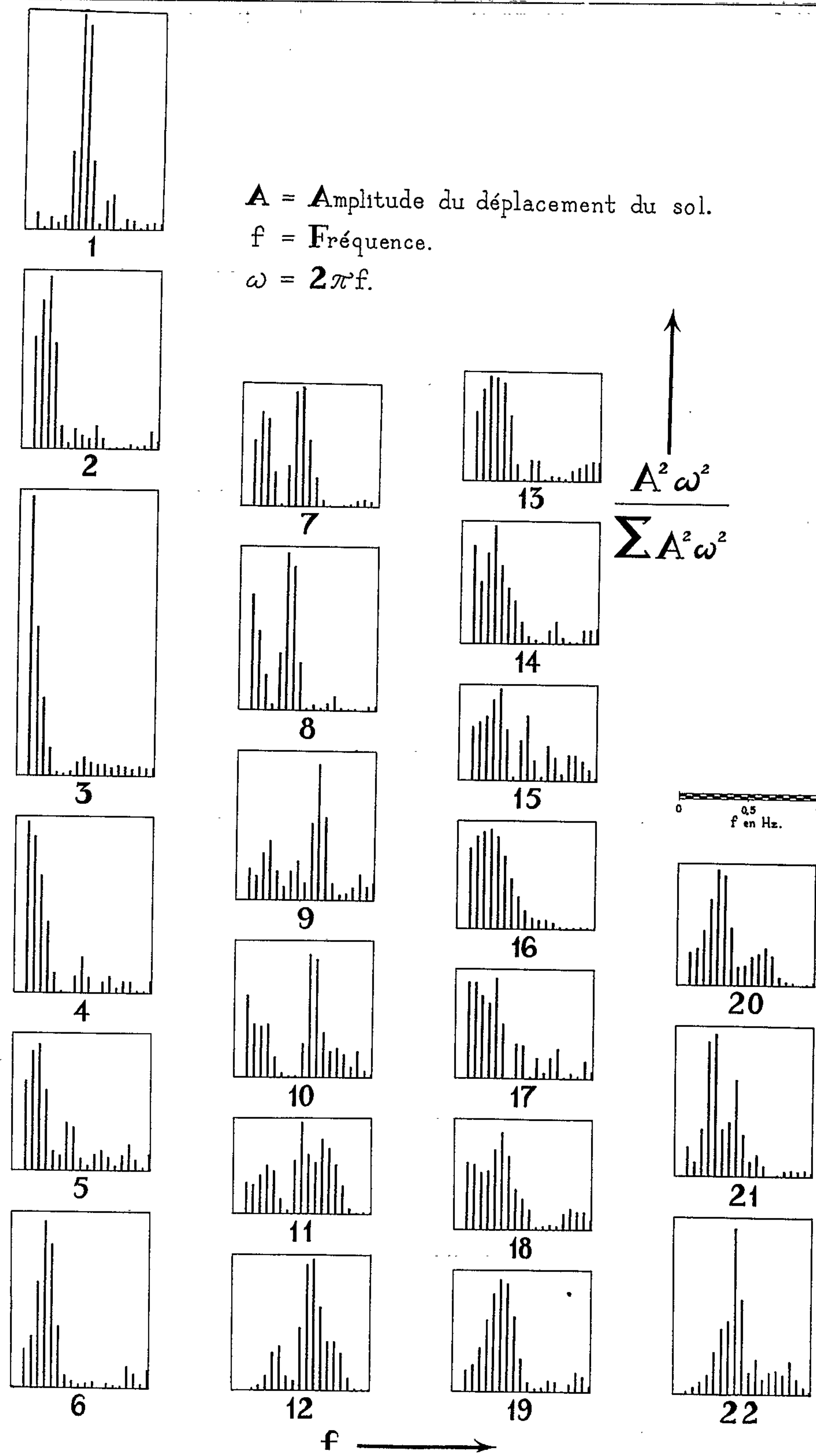

A = Amplitude du déplacement du sol.
f = Fréquence.
ω = 2πf.
$\frac{A^2\omega^2}{\sum A^2\omega^2}$
0 0,5 1
f en Hz.
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
f

Fig. 3.

2. Six spectres doubles (7 à 12), avec deux maximums séparés. L'alignement des séismes correspondants sépare les foyers du premier groupe de ceux des deux groupes suivants et définit ainsi une limite entre la structure continentale et la structure océanique.

3 et 4. Dix spectres caractérisant les séismes du manteau supérieur avec une large bande dont le maximum se situe plus bas pour les séismes

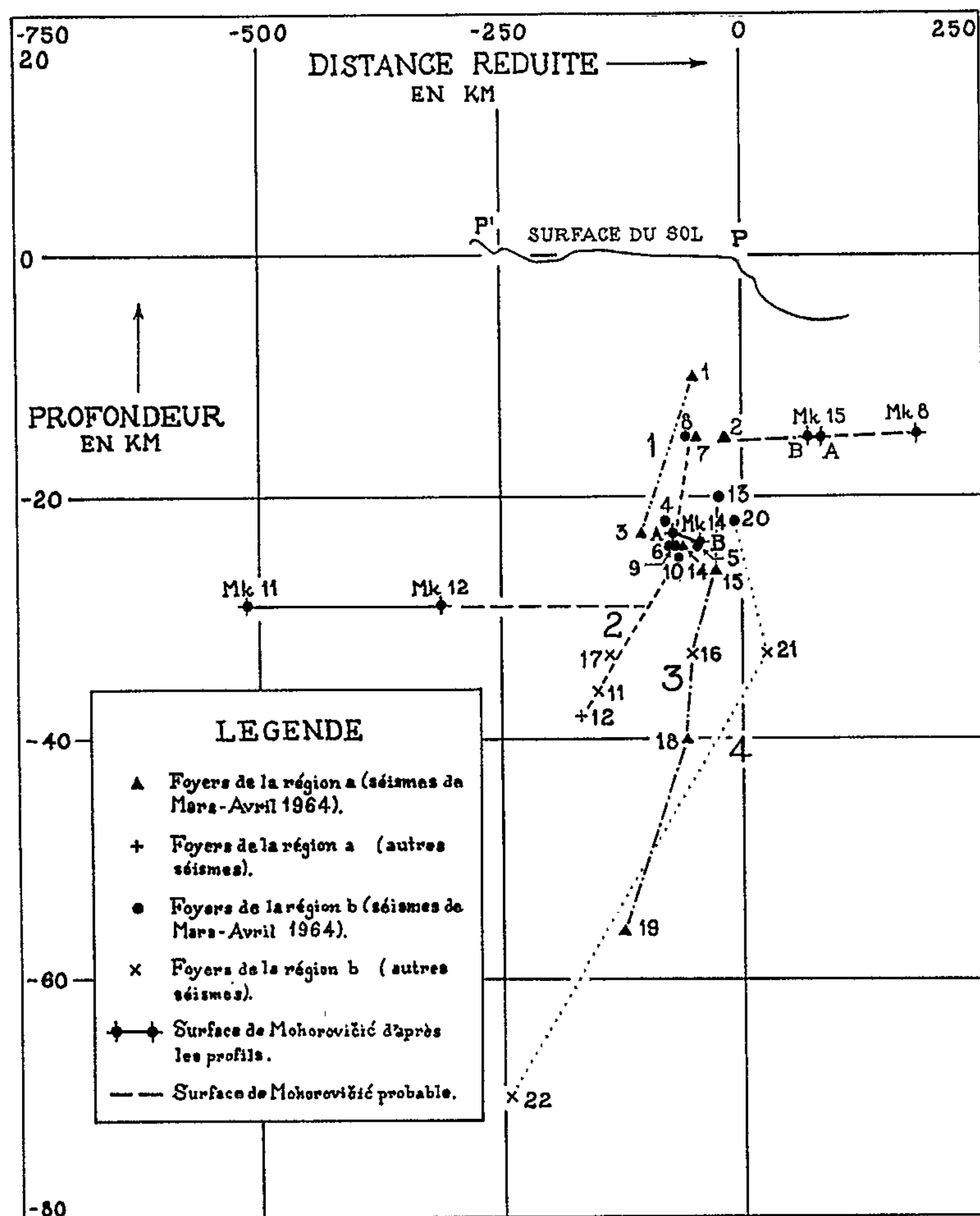


Fig. 2.

du groupe 3 (13 à 19) que pour ceux du groupe 4 (20 à 22). Le maximum se déplace vers les hautes fréquences quand la profondeur augmente.

Les pentes moyennes des quatre alignements observés sont comprises entre 20 et 30 %.

Grâce à la concentration des épicentres dans une zone géographique restreinte ainsi qu'à celle des distances dans un faible intervalle (7 650 à 8 750 km), l'étude des séismes d'Alaska met en évidence une étroite relation entre les structures et les spectres d'énergie.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(*Institut de Physique du Globe,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation de bourgeons sur le protonéma de* Funaria hygrometrica (*Hedw.*) *cultivé à l'obscurité.* Note (*) de Mlle **Monique Gourgaud**, présentée par M. Roger Heim.

Le protonéma de Funaire, cultivé aseptiquement *in vitro* à l'obscurité, en présence d'acide traumatique, est ramifié, mais est incapable d'engendrer des bourgeons. L'apport d'un mélange de kinétine et d'auxine, au 20e jour du développement permet la différenciation de ces bourgeons. Ils évoluent en plante feuillée, en l'absence de lumière, si on les repique sur un milieu minéral sucré.

On admet que l'induction du bourgeonnement sur le protonéma de *Funaria hygrometrica* est contrôlée par des réactions photochimiques ([1]). Des bourgeons ont certes été obtenus à l'obscurité chez *Amblystegium riparium* ([2]); mais le protonéma de cette espèce est ramifié en l'absence de lumière. D'où l'hypothèse que la ramification est une première étape, qui doit précéder l'apparition des bourgeons.

Une analyse expérimentale de cette hypothèse est possible puisque l'acide traumatique permet une ramification abondante du protonéma de Funaire, cultivé à l'obscurité ([7]).

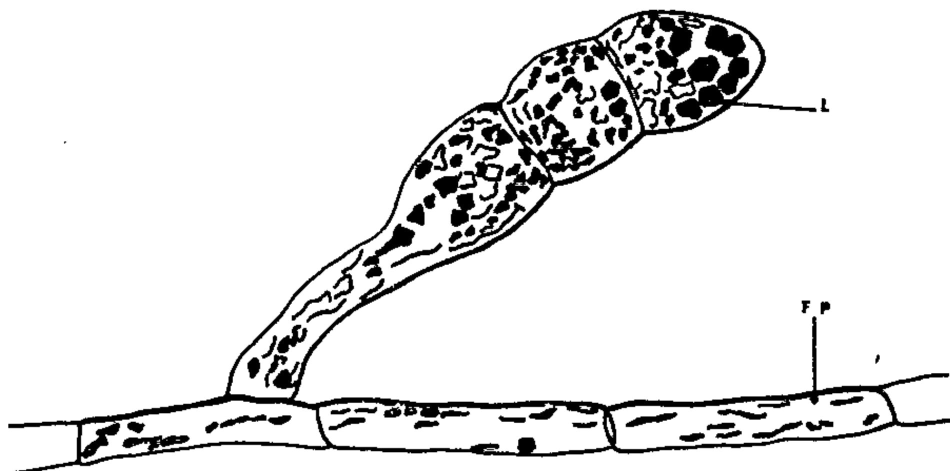


Fig. 1. — Cloisonnement d'un rameau court (6 jours après l'apport du mélange kinétine et auxine). L, leucoplastes; FP, filaments protonématiques.

Les cultures monospores ont été faites en cellule de Van Tieghem sur milieu (A) de Kofler additionné de 5 g/l de glucose et d'acide traumatique à la concentration de $0,13.10^{-4}$ M. Les germinations sont placées à l'étuve à 23°C. Des apports de kinétine et d'auxine sont faits ultérieurement, au 20e jour du développement sous forme de blocs d'agar de 2 mm^3 déposés directement sur les jeunes colonies. Les huit séries suivantes ont été réalisées (tableau I). Les observations, quotidiennes, se sont poursuivies pendant un mois.

Les résultats démontrent que :

1° Il est possible d'obtenir à volonté des bourgeons de Funaire sur des cultures maintenues constamment à l'obscurité.

TABLEAU I.

Influence de la composition du milieu de culture sur la ramification et le bourgeonnement du protonéma de Funaria hygrometrica, *cultivé aseptiquement,* in vitro, *à l'obscurité.*

Séries.	Milieu de culture additionné (+) ou non (—) de Acide traumatique $0{,}13.10^{-4}$ M.	Kinétine $0{,}28.10^{-4}$ M.	A. I. A. $0{,}57.10^{-6}$ M.	Résultats.
A.........	+	+	+	Nombreuses ramifications Nombreux bourgeons mal différenciés
B.........	+	—	+	Nombreuses ramifications Aucun bourgeon
C.........	+	+	—	Nombreuses ramifications Aucun bourgeon
D.........	+	—	—	Nombreuses ramifications Aucun bourgeon
E.........	—	—	—	Quelques ramifications basales Aucun bourgeon
F.........	—	+	+	Quelques ramifications basales Quelques bourgeons.
G.........	—	+	—	Quelques ramifications basales Aucun bourgeon
H.........	—	—	+	Quelques ramifications basales Aucun bourgeon

2° L'acide traumatique est un facteur de ramification non de bourgeonnement. Les deux phénomènes ne sont donc pas liés obligatoirement l'un à l'autre. *Ils représentent deux étapes à déterminisme différent sur la voie de l'organogenèse.* Cependant la dernière est impossible si les conditions indispensables à la réalisation de la première ne sont pas satisfaites.

3° Aux concentrations utilisées, la présence *simultanée* d'auxine et de kinétine est essentielle à l'apparition des bourgeons donc à la réalisation de la deuxième étape. Les deux substances, employées seules, sont sans effet. Ce résultat est classique. Ce qui est nouveau, c'est que leur efficacité soit subordonnée à l'action préalable de la traumatine.

4° Le comportement des séries E. F. G. H. ne contredit pas la conclusion précédente : bien au contraire. On sait (4) qu'à la base des longs filaments nus, dans 58 % des cas, des rameaux courts, inhibés, sont engendrés au voisinage de la spore. En présence du mélange kinétine + A. I. A., ils forment quelques bourgeons.

5° La différenciation de tous les bourgeons apparus à l'obscurité est très lente. Rares sont ceux qui après un mois de culture ont engendré quelques feuilles minuscules. Leur devenir est cependant déterminé, car si on les repique, isolément ou en groupe, sur un milieu sans kinétine, ni auxine, à l'obscurité ou à la lumière, ils évoluent très vite en jeunes

plantes parfaitement normales. La kinétine et l'auxine, aux doses utilisées, stimulent les premiers stades de l'organogenèse; elles inhibent les suivants. Ce fait est en accord avec les observations de plusieurs auteurs (Szweykowska, Jahn) [(4), (5)]. *Une troisième étape dans la différenciation des bourgeons peut ainsi être définie.*

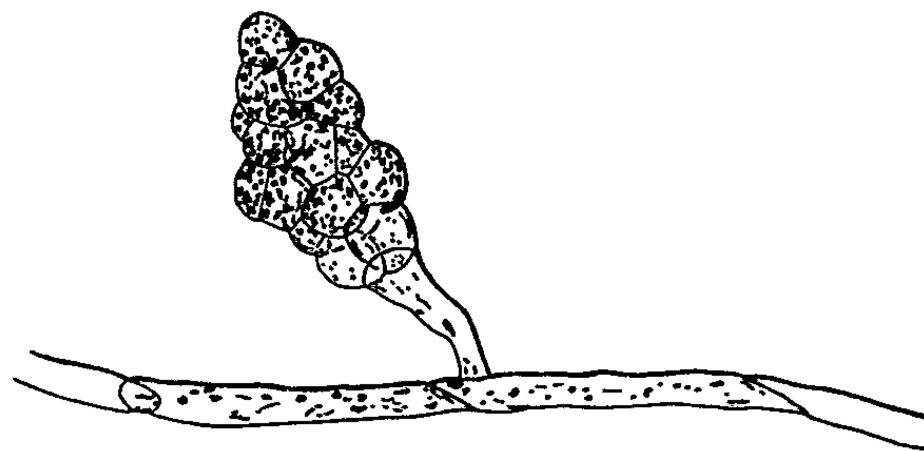


Fig. 2. — Le cloisonnement de la cellule apicale a engendré une sorte de « morula » (8 jours après l'apport du mélange kinétine et auxine).

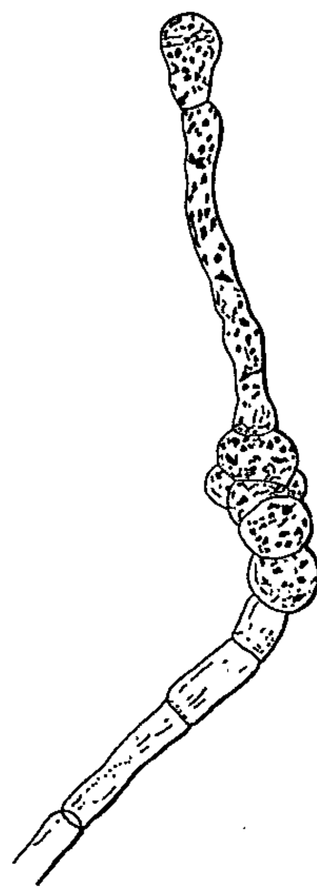


Fig. 3. — Cloisonnement intercalaire d'un rameau court (6 jours après l'apport de kinétine et d'auxine, en mélange).

6° Les modalités de l'apparition des bourgeons, en présence de kinétine et d'auxine, sont assez particulières et demandent une description plus détaillée. L'apport du bloc d'agar contenant ces substances ne modifie pas la vitesse de croissance du protonéma. Mais 3 à 5 jours plus tard on observe la première différenciation : l'apparition de rameaux courts (200 μ environ) et épais, différents de ceux nés en présence d'acide traumatique seul. Après cloisonnement, leurs cellules sont isodiamétriques (le rapport largeur/longueur passe de 0,05 à 1) et contiennent des leuco-

plastes plus nombreux et très gros (*fig.* 1). La cellule apicale se cloisonne alors en tous sens engendrant ainsi une sorte de « morula » (*fig.* 2). L'organogenèse est donc précédée par des modifications importantes de la polarité cellulaire, analogues à celles si souvent mises en évidence par Bünning et coll ([6]). Parfois, pour des raisons qui nous échappent, un massif cellulaire analogue prend naissance au niveau d'une cellule intercalaire (*fig.* 3). Parfois aussi les deux évolutions coexistent sur le même

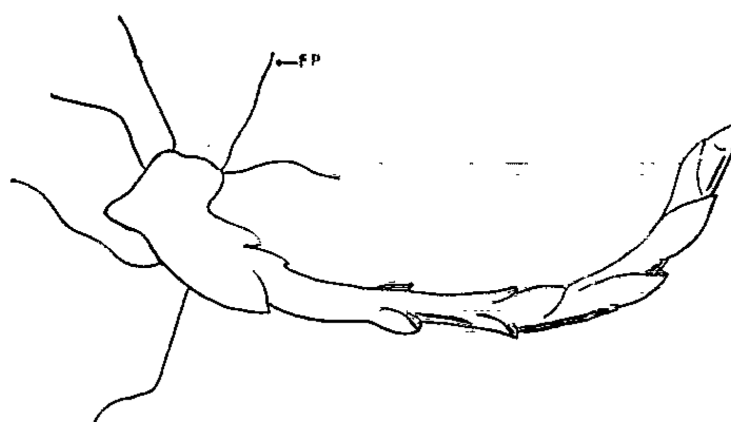


Fig. 4. — Plante feuillée engendrée, à l'obscurité, par un bourgeon, après son transfert sur milieu de base (culture d'un mois environ).

rameau, l'apicale étant toujours la plus précoce et la plus rapide. C'est beaucoup plus tard et très rarement, que quelques feuilles peuvent être reconnues près de la base des massifs qui ont pris la forme d'une grappe irrégulière. L'inhibition de la phylogenèse est telle que la plupart brunissent et se nécrosent avant d'avoir atteint ce stade. Toutefois leur transfert sur milieu de base provoque presque toujours leur transformation en pousse feuillée, à condition qu'ils soient assez gros (*fig.* 4). S'ils comptent de quatre à huit cellules, leur différenciation est encore réversible] ils cessent d'évoluer et redonnent de nombreux filaments protonématiques.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

([1]) G. L. Mitra, A. Allsopp et P. F. Wareing, *Phytomorphology*, 9, 1959, p. 47; L. Bauer et H. Mohr, *Planta*, 54, 1959, p. 68.
([2]) R. O. Belkengren, *Amer. J. Bot.*, 49, n° 6, 1962, p. 567.
([3]) M. Gourgaud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1721.
([4]) A. Sweykowska, *Acta. Soc. Bot. Poloniæ*, 31, 1962, p. 553.
([5]) H. Jahn, *Flora*, 154, 1964, p. 568.
([6]) E. Bünning, *Survey Biol. Progress*, 2, 1952, p. 105.
([7]) M. Gourgaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2939.

(*Laboratoire de Physiologie végétale,*
4, 6, *rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations du métabolisme des acides aminés libres chez quelques mutants chlorophylliens de Blé de printemps.* Note (*) de MM. **Étienne Perdrizet, Pierre Dameron, Jacques Gillot, Paul Dommergues** et **Claude Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'analyse des acides aminés libres de différents types de mutants chlorophylliens d'une même lignée de Blé de printemps a permis de mettre en évidence une lignée *Xantha* présentant de fortes accumulations de proline, leucines et acides aminés basiques. Ces altérations métaboliques sont comparées à celles précédemment étudiées chez les plantes atteintes de maladies à virus du type jaunisse.

L'étude de la composition biochimique d'organes végétaux dépourvus naturellement ou pathologiquement de chlorophylle, a permis de mettre en évidence une accumulation souvent considérable d'acides aminés du groupe arginine-proline; citons, par exemple,

— les zones blanches de feuilles panachées de *Pelargonium* ([1]);

— les feuilles chlorosées par carence en fer de Pommier, Magnolia, Airelle ([2]);

— les germes de pommes de terre formés à l'obscurité ([3]);

— les feuilles de pommes de terre atteintes du virus de l'enroulement [([4]), ([5])].

Lorsque la chlorose peut être guérie ou que les germes verdissent à la lumière, l'arginine ou la proline accumulées disparaissent au fur et à mesure que se forme la chlorophylle, de façon si caractéristique qu'il est tentant d'établir une corrélation entre les deux phénomènes; une telle corrélation a d'ailleurs été montrée par Duranton ([6]) qui, en fournissant à des Chlorelles de la proline marquée au carbone 14, retrouve une certaine partie de la radioactivité dans les chlorophylles.

Par contre, chez les mutants chlorophylliens de céréales, aucune corrélation de cet ordre n'a été signalée à notre connaissance; toutefois, la leucine a été reconnue, par plusieurs auteurs, comme ayant un rôle dans la formation des pigments ([7]) et le reverdissement de certains mutants d'Orge ([8]); quelques mutants chlorophylliens de Blé posséderaient une teneur en leucine plus élevée que les témoins ([9]).

Les lignées mutantes que nous avons étudiées proviennent toutes d'une même variété de Blé de printemps, *Chinese Spring.* Elles ont été obtenues par traitement des graines au méthane sulfonate d'éthyle en solution aqueuse, à la concentration de 2 g/l, par trempage pendant 24 h à 23°C; les différents types de mutants ont été stabilisés au cours de cinq années de sélection.

Les premiers essais ont porté sur cinq types différents de mutants chlorophylliens; trois d'entre eux présentent leur caractère phénotypique mutant dès la levée pour reprendre par la suite un aspect plus proche des témoins; parmi ces trois lignées *virescens*, deux ont un phénotype *albo-*

viridis [10] (lignées 6 et 16), la troisième est *Xantha* (lignée 130). Les deux autres mutants sont *lutescens*, c'est-à-dire qu'ils ne se différencient que très peu des lignées témoins dans leurs premiers stades et ne laissent apparaître leur type de déficience chlorophyllienne qu'au cours de la montaison pour le conserver alors jusqu'à maturité; la lignée 229 porte le caractère *viridis*, la lignée 279, le caractère *Xantha*.

Sur chacune de ces cinq lignées ainsi choisies, nous avons fait deux analyses de leur composition en acides aminés aux deux stades correspondant approximativement au minimum et au maximum d'expression visuelle de leur caractère mutant. Une lignée non mutée a servi de témoin à chaque essai. Les limbes des deux ou trois plus jeunes feuilles sont fixés par broyage dans l'alcool; après centrifugation et lavage des culots par des solutions alcooliques de plus en plus diluées, les surnageants, délipidés par le chloroforme, sont passés sur colonne de permutite 50 pour séparer l'ensemble des acides aminés des autres composants. Ces acides aminés sont, à leur tour, séparés les uns des autres par élution sur résine et dosés colorimétriquement grâce à un appareil d'analyse automatique en continu (Compagnie Technicon).

Nous avons constaté des phénomènes très différents suivant les divers types de mutants : les lignées 130 et 229 ne présentent aucune différence vraiment caractéristique par rapport aux témoins. Les deux lignées *albo-viridis virescens* (lignées 6 et 16) manifestent au départ de fortes accumulations de leurs deux amides, mais ce phénomène peut vraisemblablement être interprété comme un retard dans l'utilisation de leurs réserves azotées. Par contre, la lignée *Xantha lutescens* (lignée 279) présente, au cours de son jaunissement, des variations importantes au niveau de plusieurs acides aminés.

Nous avons alors répété nos essais sur cette dernière lignée, d'une part en plein champ comme l'essai précédent, d'autre part en chambre climatisée (température : 17 ± 1°C; photopériode de 16 h); dans ce dernier cas, nous avons effectué cinq prélèvements échelonnés à différents stades du développement du mutant et de la lignée servant de témoin. Les résultats obtenus dans ces essais ont pleinement confirmé et précisé les premiers; trois d'entre eux ont été consignés dans le tableau ci-après : le premier (stade 2 feuilles) se place, alors qu'aucune différence phénotypique n'est visible, entre mutant et témoin; le deuxième (méiose) au début du jaunissement du mutant et le dernier (épiaison), lorsque celui-ci est le plus caractérisé.

Ils font apparaître au fur et à mesure du jaunissement progressif du Blé muté, une accumulation également progressive d'un certain nombre d'acides aminés :

— la *proline* est celui qui subit incontestablement l'accumulation la plus spectaculaire, puisque sa teneur chez le mutant atteint plus de 20 fois celle du témoin;

Comparaison entre les teneurs en acides aminés de feuilles d'une lignée mutante Xantha (*lignée* 279) *et d'une lignée témoin non mutée de Blé de printemps, var.* Chinese Spring, *à trois stades de leur développement.*

	Stade 2 feuilles.			Méiose.			Épiaison.		
	μ moles par gramme de poids sec.			μ moles par gramme de poids sec.			μ moles par gramme de poids sec.		
	Témoin.	*Xantha.*	*Xantha*/Témoin × 100.	Témoin.	*Xantha.*	*Xantha*/Témoin × 100.	Témoin.	*Xantha.*	*Xantha*/Témoin × 100.
Acide aspartique...	20,3	20,9	103	5,2	6,7	129	8	7,6	95
Asparagine........	92	107	116	0,7	0,9	129	1	2,3	230
Thréonine.........	5,9	–	–	1,75	3,2	183	2,5	3,7	148
Sérine............	15,9	15,6	98	6,35	6,8	107	7	8	114
Acide glutamique...	29,1	26,9	92	15,3	17,5	114	18	14	78
Glutamine........	6,7	10,3	154	1,7	4,9	288	8	15	187
Proline...........	0,8	0,7	**87**	0,5	1,8	**360**	0,6	14	**2330**
Glycine...........	9,6	5,8	60	0,8	1,4	175	1,2	0,8	67
Alanine..........	20	20	100	8,0	12,2	152	14	10	71
Valine............	3,2	3,1	97	0,8	2,9	362	1,8	5	278
Isoleucine........	0,95	1,4	**147**	0,4	1,9	**475**	0,6	5,2	**867**
Leucine..........	0,94	1,5	**160**	0,5	2,5	**500**	0,85	4,7	**553**
Tyrosine.........	0,6	0,94	157	0,35	1,3	371	0,5	1,8	360
Phénylalanine.....	1,07	1,8	168	0,65	1,8	277	0,7	2,1	300
Lysine...........	1,2	1,4	117	0,4	1,25	312	0,85	2,9	341
Histidine.........	0,5	0,95	**190**	0,3	1,0	**333**	0,3	2,1	**700**
Arginine.........	tr.	tr.	–	0,3	0,5	**167**	0,5	3,1	**620**

— les deux *leucines* et les trois acides aminés basiques, *lysine*, *histidine* et *arginine* s'accumulent également dans des proportions très importantes : leur teneur chez le mutant est de 4 à 8 fois plus élevée que chez le témoin;

— la *tyrosine*, la *phénylalanine* et la *valine* sont également touchées mais de façon moins caractéristique : le mutant en contient 3 fois plus;

— les autres acides aminés (acides aspartique et glutamique et leurs amides, thréonine, sérine, glycine et alanine) qui représentent chez les témoins 90 à 95 % de l'azote aminé libre, ne subissent que des fluctuations faibles chez le mutant, mais, du fait de l'accumulation massive des précédents, ils ne représentent plus, chez ce dernier, que 60 % de l'azote aminé libre.

Ces résultats confirment donc une fois de plus que le métabolisme de certains acides aminés, notamment de la proline, des leucines et des acides aminés basiques, est profondément modifié lors de certaines altérations du métabolisme chlorophyllien. Ceci ne veut pas dire pour autant que les corrélations entre ces acides aminés et les pigments soient simples et directes; il est probable que d'autres métabolites, tels les glucides, qui s'accumulent aussi dans le cas particulier de ce mutant *Xantha*, interviennent également dans la dégénérescence chlorophyllienne.

Il faut souligner enfin qu'un seul mutant chlorophyllien sur les six étudiés présente de tels phénomènes. Mais il nous semble important de remarquer que le jaunissement à apparition tardive de ce mutant *Xantha*

est justement le phénotype qui se rapproche le plus des symptômes de maladies à virus du type jaunisse chez lesquelles nous avons décelé d'importantes accumulations de proline [(4), (5)] et de glucides [(11), (12)]. Ainsi certaines modifications du patrimoine génétique induisent des altérations métaboliques identiques à celles résultant de l'introduction et de la multiplication d'un acide nucléique viral; il se pourrait qu'un même chaînon métabolique, une même « unité » génétique soit touchée dans ces deux matériels différents.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) H. EULER et D. BURSTRÖM, *Z. Physiol. Chem.*, 215, 1933, p. 47.
(2) R. W. HOLLEY et J. C. CAIN, *Science*, 121, 1955, p. 172.
(3) T. BREYHAN, F. HEILINGER et O. FISCHNICH, *Landwirtschaft Forschung*, 12, 1959, p. 293.
(4) E. PERDRIZET et C. MARTIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2756.
(5) E. PERDRIZET et G. MACQUAIRE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3208.
(6) H. DURANTON et R. SCHANTZ, *Physiologie végétale*, 3, 1965, p. 23 à 40.
(7) A. FALUDI-DANIEL, *Colloque international du C. N. R. S., La photosynthèse*, éd. C. N. R. S., 1963, p. 637.
(8) G. ERIKSSON, A. KAHN, B. WALLES et D. VON WETTSTEIN, *Ber. Deut. Bot. Ges.*, 74, 1961, p. 221.
(9) T. FUJII et Y. ONO, *Proc. Jap. Acad.*, 37, 1961, p. 633.
(10) Classification de Gustafsson.
(11) E. PERDRIZET et C. MARTIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2288.
(12) E. PERDRIZET, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 10, 1964, p. 176.

(*Laboratoire de Pathologie, Biochimie et Physiologie comparées, Laboratoire de Mutagenèse, I. N. R. A.*, B. P. n° 530, *Dijon, Côte-d'Or.*)

CYTOLOGIE. — *Observation, au microscope électronique, d'un phénomène d'extrusion nucléaire dans le système nerveux central d'*Aplysia rosea *Rathke* (*Gastéropode Opisthobranche*). Note (*) de M. **Nardo Vicente**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude des phénomènes neurosécrétoires chez les Gastéropodes Opisthobranches, en rapport avec l'activité reproductrice et les phénomènes de régulation chez ces animaux, m'a conduit à effectuer, outre l'étude histologique et histochimique, une étude au microscope électronique, afin de mettre en évidence certaines structures particulières que la microscopie optique ne peut révéler totalement.

Les ganglions du système nerveux central d'*Aplysia rosea* sont fixés séparément à l'acide osmique à 2 % tampon phosphate (pH 7,2), et inclus dans l'araldite selon la méthode de Glauert. Les coupes sont effectuées à l'ultramicrotome Leitz, montées sur des treillis non recouverts de formvar et observées au microscope Hitachi HS 7, sans coloration préalable.

L'observation de coupes effectuées dans les divers ganglions, et notamment dans les ganglions pleuraux dont on connaît l'importance à propos de certains phénomènes comme l'osmorégulation par exemple [1] de cette espèce d'Aplysie, a révélé d'importants phénomènes d'extrusions nucléaires dans les divers groupes de neurones occupant les différents ganglions.

Ce passage de matériel nucléaire du noyau des cellules nerveuses dans le cytoplasme, avait déjà été soupçonné, lors de l'étude histologique classique [2]. En effet, j'ai pu constater à plusieurs reprises dans le noyau, un important matériel très acidophile, prenant bien les colorants électifs du neurosécrétat, et réagissant en outre positivement aux tests des protéines soufrées [3]. Ce matériel est surtout très abondant au voisinage de la membrane nucléaire qu'il semble franchir par endroits (*fig.* 3). Fait remarquable, la région cytoplasmique faisant face à la région nucléaire occupée par ce matériel de sécrétion, est elle-même envahie par une substance ayant la même structure, et réagissant de la même manière aux tests cités plus haut. Or, ces formations prennent également les colorants caractéristiques du RNA, ce qui permet de penser que ces structures pourraient être des ribonucléoprotéines.

Au microscope électronique, ces structures sont encore plus nettes. La sécrétion nucléaire, apparaît localisée au voisinage de la membrane nucléaire dont on distingue bien le double feuillet (*fig.* 1), de même que les pores nucléaires par place. Cette sécrétion est fortement osmiophile et apparaît formée de petits granules dont certains sont plus osmiophiles que d'autres. Cette structure est comparable à celle des ribosomes de la forme granulaire du réticulum endoplasmique, de même qu'à celle de certains globules cytoplasmiques très osmiophiles. Cette sécrétion, très abondante contre la membrane nucléaire, se fragmente par endroits en

globules de 6 200 Å de diamètre moyen, et ce sont ces globules qui franchissent la membrane nucléaire par les pores. Ce passage est caractéristique : le globule semble s'étrangler en franchissant la membrane nucléaire, et il est parfois encore relié au noyau par un petit pédicule (*fig.* 2).

De telles élaborations nucléaires, avaient déjà été observées par A. Stahl ([4]) dans le télencéphale de certains Poissons Téléostéens, et j'ai retrouvé ces formations chez un autre Gastéropode Opisthobranche : *Haminæa navicula* ([2]).

Ce phénomène observé au microscope électronique, en admettant que la nature de ce matériel de sécrétion soit ribonucléoprotéique, serait en accord avec les observations de T. O. Caspersson ([5]) et avec la théorie d'une circulation continue de RNA du noyau vers le cytoplasme qui est soutenue par H. Harris ([6]).

Toutefois, D. Quattrini ([7]) pense que chez les Gastéropodes Pulmonés qu'il a étudiés, il y aurait passage des ribonucléoprotéines du cytoplasme vers le noyau.

Des expériences de digestion enzymatique à l'aide de tests à la ribonucléase, désoxyribonucléase, lipase, etc., sont actuellement en cours. Elles sont pratiquées en utilisant le GMA comme milieu d'inclusion, et la digestion enzymatique est effectuée sur coupes ultra-fines. Cette étude permettra sans doute de préciser la nature de ces sécrétions.

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Microscopie électronique (G × 8 050). Noyau d'un neurone de type *a* (petit diamètre du noyau : 12-13 μ) des ganglions pleuraux, élaborant un important matériel osmiophile, surtout très abondant au voisinage de la membrane nucléaire (*mb*), dont on distingue les pores par place (*p*). Ce matériel se fragmente en globules (*g*) de diamètre moyen (6 200 Å) qui sont évacués dans le cytoplasme par les pores nucléaires (*à droite* dans la région encadrée). Dans le cytoplasme d'autres globules plus gros (G) (diamètre : 1,6 μ), présentent la même structure. Le réticulum endoplasmique est occupé par des vacuoles (*v*) entourées de ribosomes (*r*).

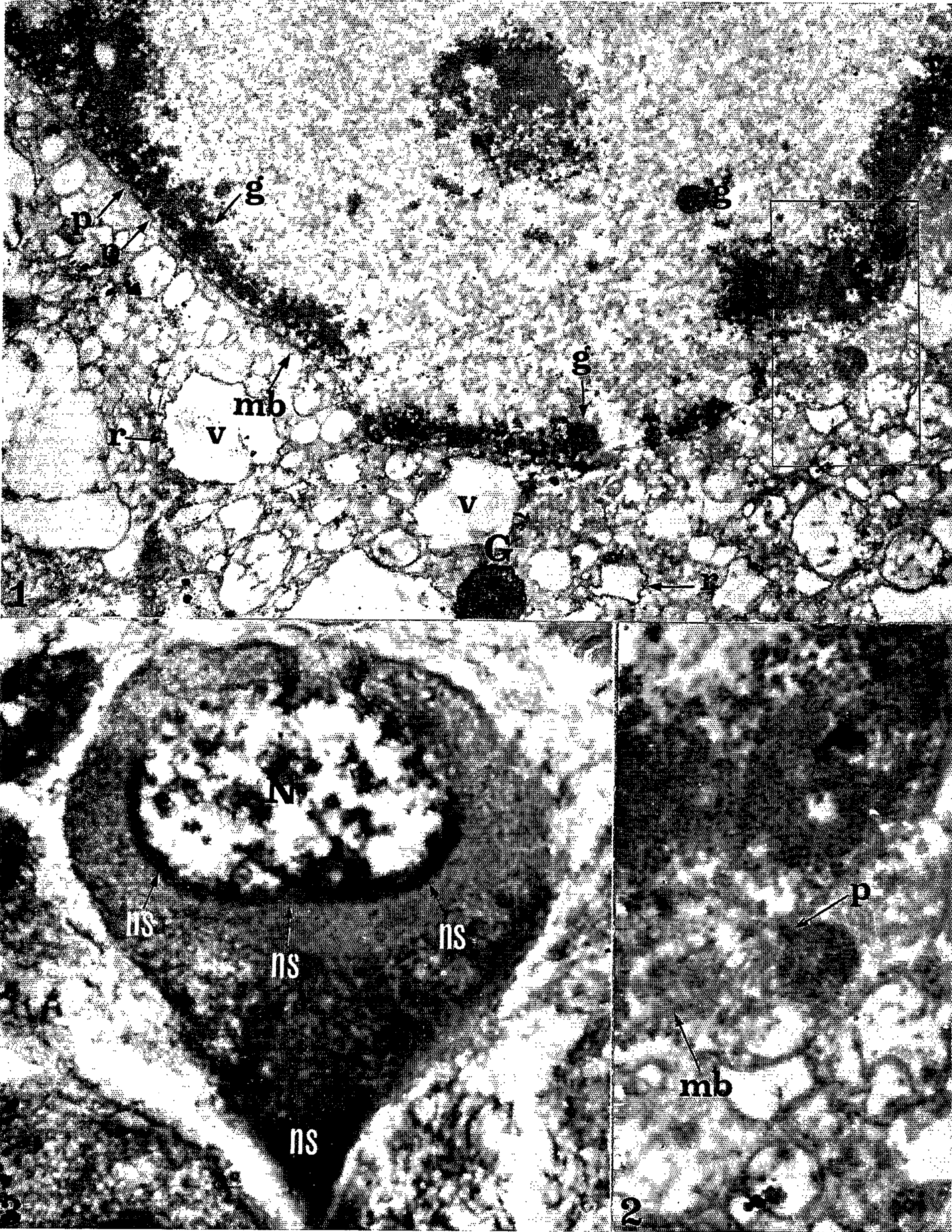
Fig. 2. — Grossissement de la région encadrée (G × 20125), qui montre le globule sortant du noyau auquel il est encore relié par un petit pédicule (*p*). La double membrane nucléaire (*mb*) est indiquée par la flèche.

Fig. 3. — Microscopie photonique (G × 2 000). Neurone des ganglions cérébroïdes dont le noyau (*N*) contient un abondant matériel acidophile (*ns*), en particulier tout contre la membrane nucléaire, et atteignant une forte densité dans la région faisant face au départ de l'axone où l'on retrouve le même matériel acidophile (*ns*).

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2928.
([2]) *Rec. Trav. St. Mar. Endoume*, Bull. 25, fasc. 39, 1962.
([3]) *Rec. Trav. St. Mar. Endoume*, Bull. 39, fasc. 55, 1965 (sous presse).
([4]) *Acta anatomica*, suppl. 28, 2e éd., 31, 1957.
([5]) W. W. Norton and Co. Inc., New-York, 1950.
([6]) *Endeavour*, 24, n° 91, 1965.
([7]) *Caryologia, Giorn. Cito. e Gen.*, 13, n° 2, 1960, p. 444-468.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.* 1
et *Station Marine d'Endoume*,
rue Batterie-des-Lions, Marseille, Bouches-du-Rhône.)


p
p
g
g
g
mb
r
v
v
G
r
1
N
ns
ns
ns
ns
p
mb
2

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Données relatives à l'organe juxta-ganglionnaire des Prosobranches Diotogardes.* Note (*) de Mme **Micheline Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un organe juxta-ganglionnaire, en tous points comparable à celui de l'Aplysie, et existant dans les deux sexes, a été mis en évidence chez des représentants des trois super-familles de Prosobranches Diotocardes.

Il résulte de constatations exposées dans deux Notes précédentes [(1), (2)], que les Opisthobranches *Hydromyles globulosa* (Gymnosome) et *Aplysia punctata* (Anaspide), sont pourvus d'un organe pair et symétrique, coiffant les ganglions cérébroïdes. Ses caractères cytologique et histochimique témoignent de sa nature glandulaire. L'absence de conduit excréteur, les modifications qui se manifestent au cours du cycle reproducteur, épanouissement précédant la maturité génitale et atrophie coïncidant avec la gamétogenèse, incitent à supposer que l'organe est une glande endocrine. Une structure comparable à cet organe juxtaganglionnaire ne semblant pas avoir été décrite ailleurs, il a paru intéressant de poursuivre sa recherche dans d'autres groupes de Gastéropodes.

Ont été examinées, les espèces *Diodora mamillata* (*Zeugobranchia*), *Patella lusitanica* (*Patellacea*) et *Trochocochlea turbinata* (*Trochacea*), appartenant aux trois super-familles qui constituent l'ordre des Archæogastéropodes, suivant la classification actuellement admise (3). Les trois espèces possèdent un organe juxta-ganglionnaire qui existe dans les deux sexes. Le fait mérite d'être souligné puisque les observations antérieures [(1), (2)] concernaient des espèces hermaphrodites.

Comme chez les Euthyneures, l'organe juxta-ganglionnaire des Streptoneures décrit ici, est pair et symétrique. Il surmonte la face dorsale du ganglion cérébroïde de *Diodora* et de *Trochocochlea.* Il est déplacé dans le sens latéral et siège au contact du ganglion cérébroïde et de la racine du nerf optique chez *Patella.* Sa forme générale est celle d'une languette légèrement effilée aux extrémités antérieure et postérieure. L'examen de coupes fait apparaître, dans tous les cas, une limite nette entre le massif de cellules glandulaires et l'épinèvre. Aucune connexion directe avec le ganglion cérébroïde ne peut être décelée, à l'échelle du microscope photonique et après application des techniques histologiques générales. Il n'existe aucun conduit excréteur. La comparaison d'espèces systématiquement éloignées, fait apparaître une grande uniformité anatomique et morphologique de l'organe juxta-ganglionnaire, donnée conforme à l'homogénéité bien connue des caractères anatomiques internes des Diotocardes.

L'organe juxta-ganglionnaire des Diotocardes est entouré d'une capsule particulièrement mince, faiblement cyanophile. Contre cette capsule,

sont appliqués de rares noyaux, très petits, ayant les caractères habituels des noyaux qui accompagnent les membranes basales des Gastéropodes. Le parenchyme est constitué de cellules globuleuses ou polyédriques, mesurant en moyenne 12 μ de diamètre. Les limites cellulaires sont plus ou moins faciles à voir selon le degré de réplétion des cytoplasmes. Les noyaux occupent, dans la plupart des cellules, un emplacement central; le plus souvent sphériques ou ovoïdes, ils peuvent être, parfois, étirés et présenter des irrégularités du contour. La chromatine est disposée en grains anguleux, assez éloignés les uns des autres, d'où l'aspect clair de l'ensemble. Il existe un nucléole, assez volumineux, sphérique, presque toujours bien visible. L'apparence finement grenue des cytoplasmes est due, en fait, à la présence d'un grand nombre de très petits grains de sécrétion, conservés par les fixateurs usuels et érythrophiles, c'est-à-dire colorables par l'azocarmin, l'éosine, la fuchsine acide et le ponceau. Il n'existe pas, sur coupes à la paraffine, de « vacuoles » signalétiques de la présence de lipides figurés. Les cellules de l'organe sont toutes du même type et possèdent donc les caractères morphologiques traduisant une fonction glandulaire.

Les éléments de cette description correspondent exactement aux notions exposées à propos des espèces *Aplysia* et *Hydromyles*. Comme chez les Opisthobranches, c'est chez les animaux dont l'appareil génital est déjà différencié mais dont les gonocytes sont en début de maturation, que le tissu juxta-ganglionnaire est le plus développé. Au moment de l'émission des produits sexuels, l'atrophie de l'organe est très avancée.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) M. Martoja, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2907.

(2) M. Martoja, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4615.

(3) J. E. Morton et C. M. Yonge, *Physiology of Mollusca*, Academic Press, New York, 1964, p. 1-58.

(*Institut Océanographique*,
195, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5e.)

NUTRITION. — *Étude de l'utilisation de l'acide élaïdique au cours de l'ovogenèse de* Gallus gallus *L. : son incorporation dans les graisses de réserve et dans les lipides du vitellus de l'œuf pondu.* Note (*) de MM. **Bernard Leclercq, Jean-Claude Blum** et **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Après ingestion de triélaïdine par la Poule, l'incorporation d'acide élaïdique est plus rapide et plus intense dans les lipides du vitellus que dans ceux du tissu périviscéral. Dans les triglycérides de l'œuf, la fixation de l'isomère *trans* se fait aux dépens de l'acide oléique et des acides palmitique et stéarique. Dans les phospholipides, seuls les acides gras saturés diminuent. On note l'apparition en petites quantités de nouveaux acides gras à 18 et 20 atomes de carbone.

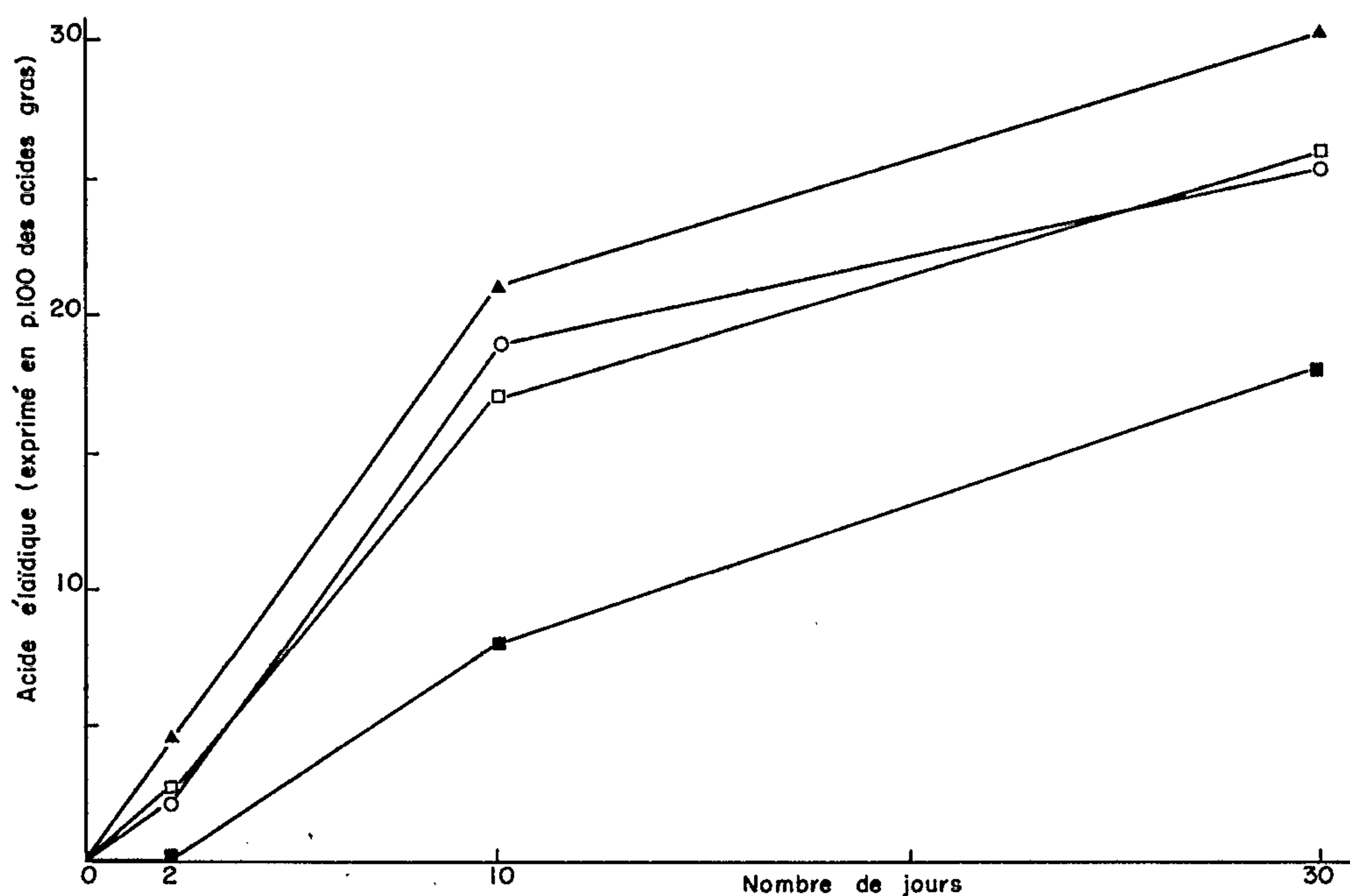
De nombreux travaux poursuivis sur la Poule pondeuse ont montré que la nature des graisses alimentaires exerce une influence plus marquée au niveau du tissu adipeux que sur le vitellus de l'œuf (2). Cette conclusion ressort d'expériences qui faisaient appel à des lipides naturels dont la composition variait mais qui contenaient toujours des acides gras de forme *cis*. A notre connaissance, il ne semble pas que de telles études aient été poursuivies en utilisant les isomères *trans*. Le présent travail rapporte les résultats préliminaires obtenus en faisant ingérer à la Poule pondeuse un régime riche en acide élaïdique, isomère de l'acide oléique.

Conduite des essais. — Huit poules Rhodes × Wyandotte en état de ponte reçoivent au cours d'une prépériode de 18 jours un régime pauvre en matières grasses (1,3 %) mais équilibré par ailleurs. Puis commence la période expérimentale d'une durée de 52 jours, au cours de laquelle on incorpore au régime 8 % de triélaïdine avec addition de cellulose pour ne pas modifier le taux énergétique. Il s'agissait d'un échantillon purifié ne renfermant que 5,4 % d'acides gras autres que l'acide élaïdique. Les animaux mangent et boivent *ad libitum*. On contrôle le taux de ponte et le poids des œufs. Périodiquement (les jours 0, 2, 10 et 30), on prélève par laparotomie un fragment de tissu périviscéral aux fins d'analyse lipidique poursuivie également sur les œufs du même jour. Les lipides, extraits à froid par le mélange chloroforme-méthanol-eau, sont séparés en graisses neutres et phospholipides par passage sur colonne d'acide silicique. On fractionne ensuite les graisses neutres sur florisil et les phospholipides sur gel de silice. Les esters méthyliques sont obtenus par transestérification dans le méthanol en présence d'acide sulfurique, puis dosés en chromatographie gaz-liquide sur D. E. G. S. à 180°C. L'acide élaïdique est déterminé en chromatographie gaz-liquide selon une microméthode qui nous est propre (non publiée).

Résultats expérimentaux. — La figure indique la vitesse d'incorporation de l'acide élaïdique dans les lipides du tissu périviscéral de la Poule

et dans les constituants du vitellus de l'œuf : triglycérides, lécithines et céphalines.

Six jours après la mise au régime expérimental, l'acide élaïdique se trouve incorporé à raison de 17 % dans les triglycérides de l'œuf alors qu'il ne représente que 8 % des acides gras du tissu périviscéral. On considère que normalement la durée du dépôt des matières grasses dans le vitellus est de l'ordre d'une dizaine de jours. L'incorporation rapide de l'isomère *trans* est surprenante et pourrait s'expliquer en admettant qu'il provient



Cinétique de l'incorporation d'acide élaïdique
dans les lipides du tissu périviscéral et de l'œuf.
■ Tissu gras périviscéral.
□ Triglycérides de l'œuf.
○ Lécithines de l'œuf.
▲ Céphalines de l'œuf.

directement de l'alimentation sans fixation préalable dans les graisses corporelles. Cette hypothèse rejoint l'observation de Salmon-Legagneur ([3]) selon laquelle des quantités importantes d'acide linoléique peuvent se déposer dans le lait de la Truie qui ingère de l'huile de tournesol sans modification sensible de la composition des graisses de réserve. Il pourrait y avoir une utilisation préférentielle de certains acides gras alimentaires par la mamelle et la grappe ovarienne. Dans le cas présent, la suggestion d'une utilisation préférentielle de l'acide élaïdique par le vitellus demanderait à être vérifiée expérimentalement en analysant l'ensemble des réserves grasses et non le seul tissu périviscéral.

TABLEAU I.

Évolution de la composition en acides gras des principaux constituants lipidiques de l'œuf en fonction du temps (poule n° 19).

Jours après le début de l'expérience.	Triglycérides.				Lécithine.				Céphaline.			
	0.	2.	10.	30.	0.	2.	10.	30.	0.	2.	10.	30.
Acides gras (%) :												
14 = 0	0,6	0,6	0,6	0,6	–	–	–	–	–	–	–	–
16 = 0	28,3	27,5	22,2	18,6	31,4	29,5	21,7	14,1	22,7	19,7	12,7	8,2
16 = 1	7,4	6,9	6,4	7,7	3,8	3,4	3,3	3,3	1,7	1,8	2,0	2,0
18 = 0	6,8	6,0	1,9	1,2	14,5	13,3	7,0	3,3	28,6	26,2	13,5	5,9
18 = 1 *cis*	52,6	52,0	40,7	31,8	38,9	40,0	34,0	34,5	29,2	30,6	25,2	25,6
18 = 1 *trans*	0,0	2,0	18,0	28,2	0,0	2,6	21,0	29,6	0,0	3,5	23,0	35,8
X (*)	0,0	0,0	2,1	3,5	0,0	0,0	2,9	4,0	0,0	0,0	3,0	3,8
18 = 2 (**)	4,3	4,4	6,4	7,1	7,7	7,5	7,4	7,4	6,1	6,5	7,8	9,0
18 = 3 (**)	traces	traces	1,3	1,1	traces	traces	traces	0,6	traces	traces	0,8	0,9
Y (***)	–	–	–	–	0,0	0,0	0,5	0,8	–	–	1,8	1,2
20 = 4	–	–	–	–	3,6	3,2	2,5	2,2	11,7	11,7	10,0	7,2

(*) X est sans doute un acide gras à 18 carbones et deux doubles liaisons *cis-trans*.

(**) Différents isomères. Les variations de teneurs en C 18 = 2 dans les triglycérides et les céphalines au cours de l'expérience ne sont pas significatives.

(***) Y serait un acide gras à 20 carbones et deux doubles liaisons *cis-trans*.

Le tableau I indique la répartition des principaux acides gras dans les triglycérides, les lécithines et les céphalines des œufs d'une poule ingérant de la triélaïdine.

On soulignera à nouveau l'importance de l'incorporation de l'acide élaïdique dans les lipides de l'œuf : au 30e jour son pourcentage est le plus élevé après celui de l'acide oléique. Dans les triglycérides l'isomère *trans* se substitue non seulement à la forme naturelle *cis*, mais également aux acides palmitique et stéarique. Il conviendrait de préciser la place occupée par l'isomère *trans* au sein des molécules triglycéridiques du vitellus. L'analyse des graisses corporelles du Rat et du Porc a montré que l'acide élaïdique estérifie préférentiellement les fonctions primaires du glycérol [([4]), ([5]) et ([6])]. Si cette règle s'applique aux triglycérides de l'œuf, on comprend que les teneurs en acide oléique et en acides gras saturés diminuent. Dans les phospholipides, l'incorporation d'acide élaïdique se fait aux dépens des acides palmitique et stéarique. La teneur en acide arachidonique est également diminuée, de même que dans le foie du Rat et du Porc [([6]) et ([7])] recevant de l'huile isomérisée. Le tableau I fait état de deux acides gras encore mal identifiés. Le composé X, étudié par chromatographie sur gel de silice imprégné de nitrate d'argent, semble être l'acide octodécadiénoïque *cis-trans* récemment mis en évidence dans les phospholipides hépatiques du Rat ([7]) et du Porc ([8]). Le composé Y est un acide à 20 atomes de carbone possédant vraisemblablement deux doubles liaisons *cis-trans*. Il est évident que l'apparition et l'accumulation de ces nouveaux acides gras sont en relation avec l'ingestion de triélaïdine.

Le passage de l'acide élaïdique dans le vitellus, qu'il soit ou non préférentiel, ouvre la voie à des recherches nouvelles portant sur son métabolisme au cours de l'embryogenèse et sur ses effets physiopathologiques éventuels.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme M. Sauveur.

(2) C. Calet, *Ann. Nutr. Alim.*, 13, n° 1, 1959, p. A 163.

(3) E. Salmon-Legagneur, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Paris, 1965.

(4) J. Raulin, C. Loriette et G. Clément, *Biochem. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 642.

(5) C. Loriette, A. Rerat, J. Clément et J. Raulin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3679.

(6) J. Raulin, D. Lapous, P. Dauvillier et A. Rerat, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 344.

(7) P. Lemarchal et N. Munsch, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 714.

(8) J. Raulin, Ngüyen Thi The et R. Jacquot, *Federation of European Bioch. Soc.*, 1rst Meeting, Londres, 1964, Abstract A 123.

(*Station de Recherches avicoles du C. N. R. Z., Domaine de Vilvert, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

NUTRITION. — *Contribution à l'étude de la dégradation des glucides dans le jabot du Coq. Influence du taux de glucose du régime sur l'utilisation de l'amidon.* Note (*) de Mme **Odette Ivorec-Szylit** [1], Mlle **Christiane Mercier** [2], MM. **Pierre Raibaud** et **Claude Calet**, présentée par M. Robert Courrier.

Le jabot du Coq est le siège d'une dégradation des glucides. Le glucose est attaqué préférentiellement et concurrence la dégradation de l'amidon. Celle-ci est ralentie puis s'annule pour des taux croissants de l'hexose dans le régime.

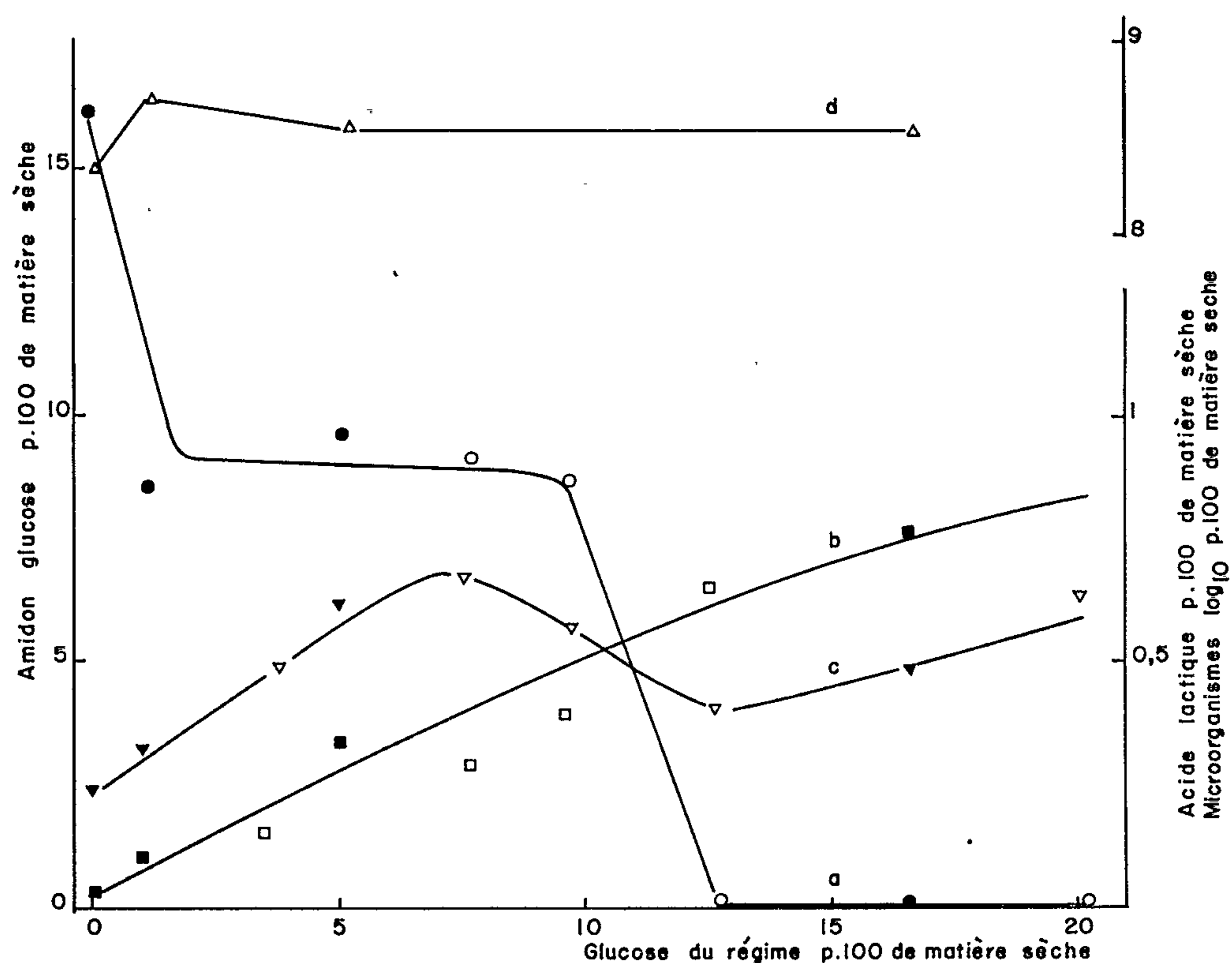
L'acide lactique, produit essentiel de la dégradation des glucides, se forme en quantité importante dans le jabot du Coq. Dans une expérience préliminaire nous avons établi une relation positive entre la quantité des oses et des oligoholisides présents dans le régime et celle d'acide lactique apparu dans le jabot. Ces observations nous ont conduits à étudier l'influence du taux de glucose du régime sur la dégradation de l'amidon, la formation d'acide lactique et la nature de la microflore.

Protocole expérimental. — Des coqs adultes sont entraînés à manger en 3 h un régime semi-synthétique contenant 59 % d'amidon de maïs, 40 % de farine de viande et 1 % de vitamines et de sels minéraux. Ce régime ne contient pas d'oligoholosides en quantités appréciables et n'a aucune activité amylasique. Une première série d'expériences est faite en carré latin avec quatre groupes de deux animaux porteurs d'une fistule au jabot et nourris de régimes contenant 0, 1, 5 et 16,5 % de D-glucose ajouté à l'aliment de base. La période d'adaptation de l'animal à chacun de ces régimes est fixée à 8 jours. Deux expériences consécutives sont séparées par une période d'alimentation de référence de 8 jours. Afin de préciser les résultats de la première série d'expériences, un second essai rassemble six lots d'animaux qui reçoivent des régimes où le taux de glucose varie de 3 à 20 %.

Dans tous les cas, la totalité du contenu du jabot est prélevée par tubage une demi-heure après la fin du repas. Des essais préalables ont en effet montré qu'à cet instant l'amidon est déjà attaqué, le glucose n'est pas totalement disparu et l'acide lactique est présent en quantité mesurable. L'amidon [3], le glucose [4] et l'acide lactique [5] sont dosés par des méthodes enzymatiques. Les oligoholosides sont identifiés par chromatographie sur papier. L'examen bactériologique est effectué dans la première série d'expériences sur les milieux A et A_1 et par les techniques bactériologiques décrits ailleurs [6].

Résultats et discussion. — Le graphique représente les variations en fonction du taux de glucose du régime, de l'amidon disparu (1, *a*) du glucose disparu (1, *b*), de l'acide lactique formé (1, *c*) et du nombre total de bactéries (1, *d*).

L'acide lactique, synthétisé sous les formes L et D en quantité sensiblement égale, provient à la fois de l'amidon et du glucose. D'une part on le trouve en quantité non négligeable (0,24 %) lorsque l'amidon est le seul glucide du régime. D'autre part, il se forme en quantité croissante lorsque le taux de glucose disparu augmente et que l'amidon demeure



a, amidon; *c*, acide lactique; *b*, glucose; *d*, microorganismes.

en totalité dans le jabot, c'est-à-dire n'est pas dégradé (taux de glucose supérieur à 12 %). L'irrégularité de la courbe d'évolution de l'acide lactique entre 8 et 12 % de glucose du régime traduit effectivement sa double origine.

La disparition de l'amidon, maximale (16 %) en absence de glucose, est deux fois plus faible lorsqu'on ajoute 1 % de glucose au régime et devient négligeable lorsque ce taux dépasse 12 %. L'identification du maltose et du maltotriose dans les contenus de jabot témoigne de la dégradation d'au moins une partie de l'amidon. Nos expériences préliminaires ont montré que ces oligoholosides apparaissent précocement au cours du repas. Au temps choisi pour nos prélèvements (3 h 30 mn après le début du repas), ils ont disparu dans le cas du régime sans glucose alors qu'ils restent décelables si le régime en contient de 1 à 12 %.

Ainsi la présence de glucose dans le régime influence la vitesse de dégradation de l'amidon.

L'analyse bactériologique sommaire de nos échantillons met en évidence une importante prolifération microbienne (courbe 1, *d*). Qu'il y ait ou non du glucose dans le régime, on note, avec Lev et Briggs (7), la présence de *Lactobacillus*, homo-et hétéro-fermentaires (10^9 par gramme de matière sèche); de plus, on a observé un nombre aussi élevé de *Bifidobacterium* et, dans un échantillon, des streptocoques anaérobies strictes. Ces seules données microbiologiques ne permettent pas d'attribuer uniquement à la flore un rôle dans la dégradation de l'amidon. Toutefois l'utilisation préférentielle du glucose renforce l'hypothèse d'une dégradation d'origine bactérienne de l'amidon dans le jabot.

Quelle que soit l'origine de ce processus, la dégradation de l'amidon peut être extrêmement rapide. Elle est en outre influencée par la présence de glucose qui agit comme inhibiteur. L'inhibition se manifeste déjà avec des taux très faibles de ce sucre et elle devient totale en présence de 12 % de glucose dans le régime. Ce travail nous a donc permis de voir l'influence d'un sucre simple sur l'utilisation de l'amidon et de mettre en évidence la dégradation préférentielle du glucose dans le jabot.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Michèle Sauveur.

(2) Avec la collaboration technique de Mlle Josette Lamy.

(3) P. Thivend, Ch. Mercier et A. Guilbot, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 5, n° 4, 1965 (sous presse).

(4) K. Taufel, H. Ruttloff et R. Friese, *Die Stärke*, 9, 1962, p. 309-318.

(5) O. Ivorec-Szylit et M. Szylit, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 5 n° 3, 1965, p. 353-360.

(6) P. Raibaud, A. B. Dickinson, E. Sacquet et G. Mocquot, *Ann. Inst. Pasteur*, 1965 (sous presse).

(7) M. Lev et C. A. E. Briggs, *J. Applied Bact.*, 19, 1956, p. 224-230.

(*Station de Recherches avicoles,
C. N. R. Z., Domaine de Vilvert, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise,
Laboratoire de Biochimie et Physicochimie des céréales,
C.E.R.D.I.A., Le Noyer Lambert, Massy, Seine-et-Oise*
et *Station Centrale de Recherches laitières
et de technologie des produits animaux,
C. N. R. Z., Domaine de Vilvert, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Transformation,* in vitro, *de la déhydroépiandrostérone par les spermatozoïdes de* Scyliorhinus canicula *L.* Note (*) de M. **René Ozon** et Mme **Germaine Collenot**, présentée par M. Louis Gallien.

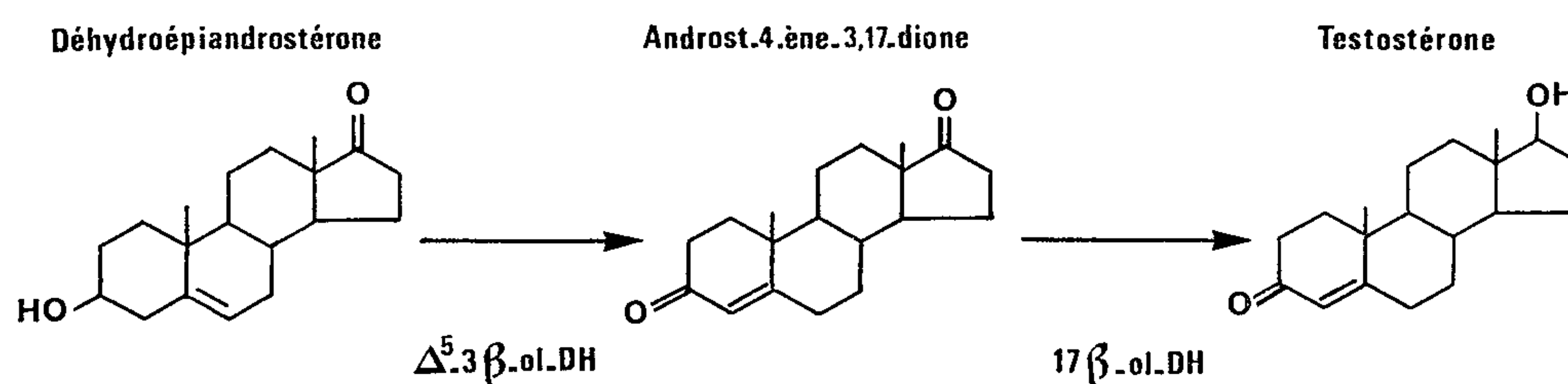
Les spermatozoïdes isolés de *Scyliorhinus canicula* contiennent une Δ^5-3 β-hydroxystéroïde déshydrogénase et une 17 β-hydroxystéroïde déshydrogénase qui catalysent la transformation de la déhydroépiandrostérone en testostérone.

Il a été montré que le sperme de certains Vertébrés contient des hormones stéroïdes sexuelles. Diczfalusy (1) a isolé, dans le sperme humain, de l'œstrone, de l'œstradiol-17β et de l'œstriol. Récemment, T. H. Simpson et coll. (2) ont démontré la présence, dans le sperme de *Squalus acanthias*, de 11-désoxycorticostérone, de progestérone, d'androstènedione, de déhydroépiandrostérone et de prégnènolone en quantité relativement importante. Paradoxalement il a été impossible à ces derniers auteurs de déceler des hormones stéroïdes dans le sperme de *Lamna cornubica*, de *Galeus vulgaris*, de *Scyliorhinus canicula* et de *Raja batis* (3). En 1964, R. R. Hataway et C. D. West (4) ont mis en évidence, dans le sperme de l'Homme et du Chien, une 17 β-hydroxystéroïde déshydrogenase qui convertit l'œstradiol-17 β en œstrone. R. R. Hataway (5) a montré la présence de cette même enzyme dans le sperme de la Truite *Salmo gairdneri* et dans celui de certains Invertébrés. Chez *Squalus acanthias*, T. H. Simpson et coll. (6) ont étudié la biosynthèse des stéroïdes dans le sperme. Par des techniques d'incubation, ils ont montré que le sperme contenait les enzymes nécessaires à la biosynthèse des stéroïdes à partir du cholestérol-4-^{14}C. En 1964, nous avons mis en évidence, histochimiquement et biochimiquement, une Δ^5-3 β-hydroxystéroïde déshydrogénase dans le testicule de *Scyliorhinus canicula* (7). Cette enzyme est localisée dans les cellules interstitielles et principalement dans les cystes à spermatozoïdes mûrs. Malgré l'absence de stéroïdes dans le sperme de *Scyliorhinus canicula* (3), ces résultats nous ont conduits à étudier, dans les spermatozoïdes isolés, l'activité de la Δ^5-3 β-hydroxystéroïde déshydrogénase.

Protocole. — Le sperme a été prélevé sur trois mâles adultes (58 à 64 cm) capturés dans la Manche (Roscoff) au mois de mai. Les animaux ont été anesthésiés à l'acétone-chloroforme et le sperme recueilli et traité suivant le procédé décrit par Simpson et coll. (6); les sacs spermatiques ont été incisés à la partie supérieure et le sperme a été prélevé par aspiration sans être souillé d'urine. Le sperme ainsi obtenu (7, 8 g) a été lavé par trois bains de Krebs-Ringer (40 ml) séparés par des centrifugations (700 g) à 5°C. Les spermatozoïdes ont été incubés dans une solution de Krebs-Ringer-phosphate-glucose à pH 7,4 pendant 60 mn à 30°C. Les hormones radioactives, soit la déhydroépiandrostérone-4-^{14}C (act. spé., 140 μCi/mg), soit la progestérone-4-^{14}C (act. spé., 69 μCi/mg) en solution dans le propy-

lène glycol, ont été ajoutées à la dose de 0,5 μCi au milieu d'incubation qui ne contenait aucun cofacteur. En fin d'incubation, après addition de 50 μg d'hormones non radioactives ajoutées comme entraîneurs, les hormones ont été extraites par le mélange éther-chloroforme (3-1), puis chromatographiées en couche mince sur gel de silice [chloroforme-acétate d'éthyle (5-1)], sur papier [formamide/*n*-hexane-benzène (2-1); propylène glycol/cyclohexane; propylène glycol/cyclohexane-benzène (1-1)]. La radioactivité des chromatogrammes a été mesurée sur un enregistreur Packard 7.201. Les mesures de radioactivité après élution ont été effectuées au compteur à scintillation Packard Tri-Carb [8].

Résultats. — 1° *Incubation avec la déhydroépiandrostérone*-4-^{14}C (DHA-4-^{14}C). — *a. Analyse qualitative.* — 3,6 g de spermatozoïdes ont été incubés en présence de 0,5 μCi de DHA-4-^{14}C ($1,10.10^6$ d. p. m.).



Après 1 h d'incubation à 30°C, 50 μg d'androst-4-ène-3,17-dione, 50 μg de DHA et 50 μg de testostérone furent ajoutés au milieu comme entraîneurs. Après extraction et chromatographie dans le système formamide/*n*-hexane-benzène (2-1), trois taches radioactives sont décelables : I, II, III.

Identification du composé I : Le R_f du composé I dans les différents systèmes de chromatographie en couche mince et sur papier correspond exactement à celui de l'androst-4-ène-3,17-dione. Ce composé n'est pas oxydable par CrO_3. Il ne forme pas d'acétate en présence d'anhydride acétique et de pyridine. On peut conclure que le composé I est l'androst-4-ène-3,17-dione (androstènedione).

Identification du composé II : La majorité de la radioactivité est localisée dans le composé II. Son comportement chromatographique est le même que celui de la DHA. Par acétylation, il conduit à un monoacétate identique à l'acétate de DHA qui, après saponification, redonne un composé de même polarité que la DHA. Le composé II est donc la DHA qui n'a pas été métabolisée.

Identification du composé III : Ce composé, le plus polaire, de même comportement chromatographique que la testostérone ajoutée comme entraîneur, est oxydable en androstènedione. Il est acétylable, et son acétate est identique à l'acétate de testostérone; après saponification, il redonne la testostérone. Le composé III est donc la testostérone.

b. Analyse quantitative. — Après purification chromatographique et chimique, 70 % de la radioactivité sont récupérés. Les métabolites radioactifs sont élués et la radioactivité est comptée au compteur Packard.

Composé I :	Androstènedione............	38280 d. p. m.
» II :	DHA.......................	717200 »
» III :	Testostérone................	26000 »
	Radioactivité totale récupérée..........	781480 d. p. m.

La transformation de la structure Δ^5-3 β-en Δ^4-3 céto- est donc de 8,2 % pour 3,6 g de spermatozoïdes, soit de 2,3 % par gramme de spermatozoïdes incubés.

2° *Incubation avec la progestérone*-4-^{14}C. — Après incubation de 0,5 μCi de progestérone-4-^{14}C dans les mêmes conditions que précédemment, aucun métabolite n'a été décelé par chromatographie.

CONCLUSION. — Ces résultats démontrent la présence, dans les spermatozoïdes isolés de *Scyliorhinus canicula*, d'une Δ^5-3β-hydroxystéroïde déshydrogénase (Δ^5-3 β-ol-DH) et d'une 17 β-hydroxystéroïde déshydrogénase (17 β-ol-DH) (*fig.*).

L'analyse histochimique avait suggéré la présence d'une Δ^5-3 β-ol-DH dans les spermatozoïdes des cystes mûrs, sans toutefois permettre une conclusion définitive étant donnée la présence à ce niveau, dans les coupes incubées sans substrat, de précipités aspécifiques dus aux groupements sulfhydrilés ([7]). R. S. Wright ([9]) a obtenu des résultats analogues, chez la même espèce, en utilisant comme substrat la prégnènolone. Cependant il est important de remarquer qu'il n'y a pas de transformation de la progestérone en androstènedione, ce qui montre l'absence *in vitro* d'une desmolase $C_{21} \rightarrow C_{19}$. En *conclusion*, chez *Scyliorhinus canicula*, les spermatozoïdes isolés contiennent deux enzymes du métabolisme des stéroïdes androgènes, ces résultats posent le problème de la participation des spermatozoïdes à la biosynthèse des stéroïdes au niveau du testicule.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) E. DICZFALUSY, *Acta Endocrin.*, 15, 1954, p. 324.
([2]) T. H. SIMPSON, R. S. WRIGHT et H. GOTTFRIED, *J. Endocrin.*, 26, 1963, p. 489.
([3]) T. H. SIMPSON, R. S. WRIGHT et S. W. HUNT, *J. Endocrin.*, 27, 1963, p. 131.
([4]) R. R. HATAWAY et C. D. WEST, *Endocrinology*, 75, 1964, p. 616.
([5]) R. R. HATAWAY, *Amer. Zool.*, abs. 86, 5, 1965, p. 211.
([6]) T. H. SIMPSON, R. S. WRIGHT et JOYCE RENFREN, *J. Endocrin.*, 31, 1964, p. 11.
([7]) G. COLLENOT et R. OZON, *Bull. Soc. Zool. France*, 89, 1964, p. 577.
([8]) Les mesures de radioactivité ont été réalisées au Laboratoire de Chimie hormonale, Maternité de Port-Royal, Paris.
([9]) R. S. WRIGHT, Communication personnelle.

(*Laboratoire d'Embryologie, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e,
Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie Comparées,
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e,
et Station biologique de Roscoff, Nord-Finistère.*)

BIOLOGIE. — *Mue et trophallaxie proctodéale chez* Calotermes flavicollis. Note (*) de Mme **Jacqueline Alibert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le contenu de la panse rectale, rejeté par une larve de *Calotermes* au moment de la vidange intestinale qui précède chaque mue, n'est pas perdu pour le reste de la colonie et doit être considéré comme un véritable aliment proctodéal. Cet aliment, riche en Flagellés, est sucé à l'anus de l'Insecte en mue qui stimule par sa présence les Termites qui l'entourent et l'on assiste, pendant une dizaine de jours, à une recrudescence des échanges proctodéaux à l'intérieur du groupe.

Dans une société en équilibre de *Calotermes flavicollis*, nous avons vérifié expérimentalement ([1]) à l'aide du phosphore 32 que tous les individus, dès le 3e stade larvaire jusqu'au stade à longs fourreaux alaires, s'adonnent à la trophallaxie, à l'exception des larves et nymphes « blanches » qui ont vidé leur tube digestif et se préparent à muer. Cette période d'inactivité sociale se prolonge plusieurs jours après l'exuviation. Une étude sur *Cryptotermes brevis* ([2]) montre de même l'arrêt de la production d'excréments et de gouttelettes proctodéales pendant la mue. Mais que se passe-t-il durant cette phase préparatoire qu'est la vidange intestinale de l'Insecte, c'est-à-dire avant et pendant que la larve commence à blanchir ? Quelle est alors la part du Termite dans la « rumination sociale ».

Malgré sa courte période, nous avons choisi ^{198}Au en suspension colloïdale, comme marqueur de l'aliment proctodéal des Termites. Ce radioélément n'est pas métabolisé par l'Insecte et permet de suivre, au sein de la colonie, le devenir du contenu de la panse rectale rejeté pendant la vidange intestinale qu'effectue une larve « donneuse » en cours de mue. Seules les mues larvaires banales seront considérées ici.

1. *Étude des échanges proctodéaux pendant la vidange intestinale d'un Termite « donneur ».* — Trente sociétés de *Calotermes*, âgées de 4 et 6 ans, furent étudiées à une température de 24°C. Prélevée dans chacune de ces sociétés, une larve du 4e stade est contaminée par ingestion directe d'une goutte de solution radioactive; cette « donneuse » est remise dans le groupe récepteur composé du couple fondateur, de dix larves âgées et d'un soldat. La radioactivité de chaque individu est mesurée après un temps de contact déterminé du « donneur » avec les « récepteurs ». *Les larves « réceptrices » sont remplacées à chaque mesure, par dix autres provenant de la même colonie.* Quatre colonies sur les trente étudiées, donnèrent les résultats escomptés (mue du donneur).

La contamination des « récepteurs » est exprimée, pour chaque mesure, après une correction de décroissance, en pourcentage de l'activité initiale du « donneur ». Le tableau I représente la somme de la radioactivité acquise par les récepteurs au cours de l'expérience. Il montre que le pourcentage de radioélément transmis par l'aliment proctodéal du donneur aux

récepteurs successifs, est plus élevé dans les colonies renfermant la larve donneuse proche de la mue que dans celles où le donneur est pris à un autre moment de son stade.

TABLEAU I.

Larve donneuse normale.			Larve donneuse en mue.		
Expérience n°	Durée de l'expérience (h).	Act. récepteurs en % Act. i. D.	Expérience n°	Durée de l'expérience (h).	Act. récepteurs en % Act. i. D.
F 61-105	48	24,5	F 61-107	48	68
F 58-105 (*)	72	51	F 58-106	72	74
F 58-110	70	22	F 58-108	70	47
F 58-113	25	20	F 58-114	25	84

(*) Couple de sexués néoténiques.

Le liquide contenu dans la panse rectale, rejeté par l'Insecte au moment de sa vidange intestinale, ne doit pas être considéré comme un déchet éliminé au cours d'un processus physiologique particulier. Ce véritable aliment proctodéal n'est pas perdu pour le reste de la société, mais est repris à l'anus du Termite en mue par les larves, nymphes ou sexués du groupe, et *ce « donneur » exceptionnel, est à l'origine d'échanges proctodéaux accrus en nombre, tandis que les quantités d'aliments transmis aux « récepteurs » sont plus grandes*.

Dans les quatre colonies précitées, la vidange intestinale du « donneur » a pu être décelée au cours de l'expérience. Marquée tout d'abord par la transparence de l'œsophage, qui n'est pas un symptôme significatif puisqu'on l'observe sur nombre de Termites parvenus au milieu de leur stade, puis par un léger éclaircissement de la panse rectale, la vidange s'est faite progressivement pendant 4 ou 5 jours jusqu'à ce que l'Insecte ait pris cette teinte ivoire caractéristique de la mue. L'intensification de la trophallaxie proctodéale se manifeste-t-elle plus tôt, ou seulement au moment du blanchiement de la panse ? Une deuxième catégorie d'expériences nous a permis de répondre à cette question.

2. *Variation de la période biologique de* ^{198}Au *chez* Calotermes, *en fonction de l'état physiologique de l'Insecte*. — Une larve du 4e stade est contaminée, puis remise en présence du couple fondateur, de larves réceptrices et d'un soldat. La radioactivité de chaque individu est mesurée à intervalles de temps réguliers pendant 40 à 50 h. Les mêmes individus récepteurs sont conservés durant toute l'expérience. L'état des larves donneuses est contrôlé au cours des 20 jours qui suivent la fin des mesures. Une étude de la décroissance de la radioactivité du « donneur » ainsi que de l'ensemble du groupe « donneur + récepteurs » permet de calculer les valeurs correspondantes de la période biologique de ^{198}Au. Nous considérons ici la première période biologique de l'or, c'est-à-dire le temps écoulé depuis la contamination par une seule prise de nourriture, jusqu'au moment où

la moitié du radioélément ingéré est éliminé par l'Insecte ou par le groupe dans lequel un « donneur » a été introduit.

Le tableau II réunit les résultats de quatre séries positives de six expériences. Pour chacune de ces séries, la valeur moyenne de la période biologique des donneurs pris au milieu de leur stade et des groupes correspondants (D + R) est représentée (1 ligne). Les variations de cette moyenne, selon les séries, viennent de ce que les groupes ont étés formés plus ou moins longtemps à l'avance (2 jours, séries 1 et 2; 15 jours, séries 5), et sont de composition différente (groupes E = 10 larves +...; groupe G = 30 larves +...).

Nous comparerons, à l'intérieur de chaque série, ces valeurs moyennes avec celles obtenues dans les groupes où le « donneur », subissant une mue larvaire, amorce sa vidange intestinale pendant l'expérience ou durant les 20 jours qui suivent.

TABLEAU II.

Série.	N° exp.	Tb. D. (h).	Tb. (D + R) (h).	D. V. = tc. +....	F. V. = tc. +....	Mue = tc. +... ± 1 j.
S. 1. E.	Moy.....	13	19	–	–	–
	E 2......	13	19	+ 13 j	+ 18 j	–
S. 2. E.	Moy.....	14	19	–	–	–
	E 23.....	18	31	+ 5 j	+ 9 j	+ 18 j
S. 5 *a*. E.	Moy.....	14	21	–	–	–
	E 50.....	14	21	+ 18 j	–	–
	E 55.....	10	33	+ 1 j	+ 6 j	+ 10 j
S. 5 *b*. G.	Moy.....	15	27	–	–	–
	G 50.....	17	31	+ 4 j	+ 7 j	+ 17 j
	G 55.....	6	38	+ 6 h	+ 3 j	+ 12 j

Le début de la vidange intestinale (D. V.), la fin de la vidange (F. V.), et le moment de l'exuviation, sont repérés en comptant le nombre de jours ou d'heures écoulés depuis l'instant de la contamination (t. c.) de la larve donneuse en mue.

— Plusieurs colonies furent abandonnées en cours d'expérience. En effet, une larve contaminée alors que sa vidange est déjà amorcée, ne résiste généralement pas à cette ingestion forcée de nourriture.

— Dans les deux expériences où nous avons décelé avec certitude pendant le temps des mesures, les premiers signes de la vidange intestinale des larves « donneuses » (G 55, E 55), nous voyons que la période biologique *du groupe* est très nettement supérieure à la valeur moyenne de la série considérée. Les larves réceptrices sont dès la deuxième mesure fortement contaminées. *Cet allongement de la période biologique du groupe traduit donc l'augmentation du nombre d'échanges proctodéaux au moment de la vidange intestinale du donneur.*

La période biologique *des donneurs* a diminué par rapport à la moyenne, montrant une élimination plus rapide du radioélément, et nous retrouvons ici les résultats observés pour les quatre larves en mue étudiées au paragraphe 1.

— Lorsque le début de la vidange est décelable 2 ou 3 jours après la fin de l'expérience (E 23, G 50), les valeurs de la période biologique *des groupes* sont encore supérieures à la moyenne, et la contamination des récepteurs plus rapide et plus forte que celle des groupes témoins.

La période des *donneurs* E 23 et G 50 est elle aussi supérieure à celle des témoins, mais dans de moindres proportions. En même temps qu'une accélération des échanges proctodéaux vers les récepteurs, un ralentissement du transit intestinal de la larve donneuse se produirait pendant ces quelques jours précédant l'éclaircissement de la panse.

— Un délai de 13 à 18 jours entre le moment de la contamination et le début de la vidange (E 2, E 50), n'entraîne aucune modification de la période du donneur ou du groupe.

L'influence de la mue sur le rythme de la trophallaxie proctodéale est précoce et se manifeste avant même que l'Insecte n'ait cessé de s'alimenter. La présence d'un individu proche de la mue stimule ses congénères au moins 6 jours avant que soit visible le début de sa vidange intestinale; le cycle d'intense activité proctodéale à l'intérieur du groupe se poursuit 4 ou 5 jours encore pendant que la panse de l'Insecte s'éclaircit, jusqu'à vidange complète. Dans ces expériences, le décollement de l'ancienne cuticule s'est produit 4, 9 ou 10 jours après le blanchiement total des « donneurs ».

Les mues banales sont nombreuses dans une colonie de *Calotermes* en équilibre. Chaque Termite proche de la mue, en *stimulant* le groupe qui l'entoure, provoque une recrudescence des échanges proctodéaux, permettant ainsi la *récupération* par la colonie de l'aliment qu'il rejette pendant la vidange intestinale, et par là-même des Flagellés qui peuplent sa panse. On conçoit le rôle essentiel et jusqu'à présent ignoré, joué par les individus en mue dans les rapports trophiques unissant les différents membres d'une société de *Calotermes*.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) J. ALIBERT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1040.
(2) E. A. MC MAHAN, *Ann. Entomol. Amer.*, 56, 1963.
(3) P.-P. GRASSÉ et et C. NOIROT, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 79, n° 4, 1945, p. 1-20.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Cultures « primaires » de cellules embryonnaires de* Drosophila melanogaster (*Insecte Diptère*). Note (*) de M. **Guy Echalier**, Mme **Annie Ohanessian** et M. **Gilbert Brun**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Un milieu synthétique, dont la composition reproduit les principales caractéristiques biochimiques de l'hémolymphe larvaire, permet de cultiver *in vitro* des cellules embryonnaires de Drosophile.

Les Insectes, en raison de l'importance de ce groupe zoologique, ont fait l'objet, au cours de ces dernières années, de nombreuses tentatives de culture de cellules, mais il faut bien admettre que les résultats, à une exception près ([1]), restent encore fragmentaires.

Diverses considérations, relevant de l'Endocrinologie de la croissance des Insectes aussi bien que de la Génétique et de la Parasitologie, ont notamment conduit un certain nombre d'auteurs à s'intéresser, en ce domaine de la culture *in vitro*, à l'ordre des Diptères [([2]) à ([9])].

En ce qui nous concerne, c'est à des fins virologiques que nous avons porté nos efforts sur ce groupe d'Insectes et nous voulons faire état ici de résultats obtenus dans la culture *in vitro* de cellules embryonnaires de Drosophile.

Technique de culture. — *a. Stérilisation de la surface des œufs.* — On récolte quelques centaines d'œufs, âgés de 8 à 14 h après la ponte. Un séjour d'une dizaine de minutes dans une solution diluée d'hypochlorite de sodium (2 degrés chlorométriques) suffit à rendre stérile la surface des œufs et les débarrasse de leur chorion.

b. Fragmentation tissulaire. — Les œufs sont alors rassemblés dans le fond d'un broyeur conique en verre pyrex, puis rincés, à deux ou trois reprises, dans du milieu de culture. Une légère pression du piston provoque l'éclatement des membranes vitellines et la fragmentation des embryons. La suspension ainsi obtenue contient aussi bien des cellules isolées que des fragments tissulaires de toutes dimensions.

c. Conditions de culture. — Les récipients de culture sont des fioles de Carrel dont le fond est remplacé par une lamelle d'histologie ([10]). Ils permettent une surveillance satisfaisante des cellules grâce à l'utilisation d'un microscope inversé et de faciles changements de milieu (en moyenne une fois par semaine).

Les cultures sont maintenues à la température de 26°C.

d. Milieu de culture. — Il semble logique ([11]) de chercher à reproduire, dans le milieu de culture, les caractéristiques physiques et chimiques de l'hémolymphe de l'Insecte considéré; il existe, à cet égard, des différences considérables entre les divers ordres d'Insectes. En ce qui concerne *Drosophila*, on possède un assez grand nombre de données biochimiques,

sur l'hémolymphe des larves en particulier. Une revue récente ([12]) les rassemble en les précisant.

La solution saline de base du milieu de culture utilisé tient compte, dans ses grandes lignes, de la composition de l'hémolymphe de larves de Drosophile : ainsi le rapport Na/K y est de 1,4; mais la plupart des anions Cl sont remplacés par des glutamates ([13]).

L'apport en acides aminés et en oligopeptides est constitué, pour 1 l, par une vingtaine de grammes d'hydrolysat lyophilisé de lactalbumine. Les acides organiques et les vitamines figurent dans les proportions indiquées par Grace ([1]). Enfin, les sucres se réduisent à 2 g, par litre, de glucose.

Le pH de ce milieu est de 6,6 qui est la valeur de celui de l'hémolymphe larvaire; par contre, la pression osmotique est sensiblement inférieure à la moyenne indiquée par les auteurs ($\Delta = -0{,}60^{\circ}C$ au lieu de $-0{,}70^{\circ}C$).

Par ailleurs, il est de règle, dans les cultures de cellules d'Insectes, de compléter le milieu synthétique par un certain pourcentage d'hémolymphe homologue. Ceci étant hors de question dans le cas de la Drosophile, nous avons d'abord essayé, sans succès, d'y substituer divers extraits de larves ou de pupes. Actuellement, nous nous contentons d'ajouter 10 à 15 % de sérum de veau fœtal.

C'est à dessein que nous ne décrivons pas d'une manière plus précise la composition de ce milieu synthétique, car il s'agit là d'une formule de travail, que nous nous efforçons continuellement d'améliorer.

Résultats. — Les cellules isolées par la dissociation mécanique adhèrent rapidement au fond des récipients et, un peu plus tard, c'est au tour des fragments tissulaires de petites et moyennes dimensions de se fixer. De la plupart des amas et dans les 48 h qui suivent la mise en culture, vont se développer des migrations cellulaires dont l'aspect dépend sans doute des tissus d'origine : il peut s'agir de petites nappes formées d'éléments polygonaux à cytoplasme lourdement chargé; mais, le plus souvent, ce sont des cordons cellulaires reliant les masses principales ou encore des réseaux complexes. Ces ensembles sont fréquemment animés de pulsations ou de tiraillements rythmés. Ces signes d'activité se poursuivent une à deux semaines, puis la plupart de ces éléments vont lentement dégénérer. Cependant, de semblables réseaux de « première migration » ont toujours été observés dans les cultures qui ont, dans la suite, évolué favorablement.

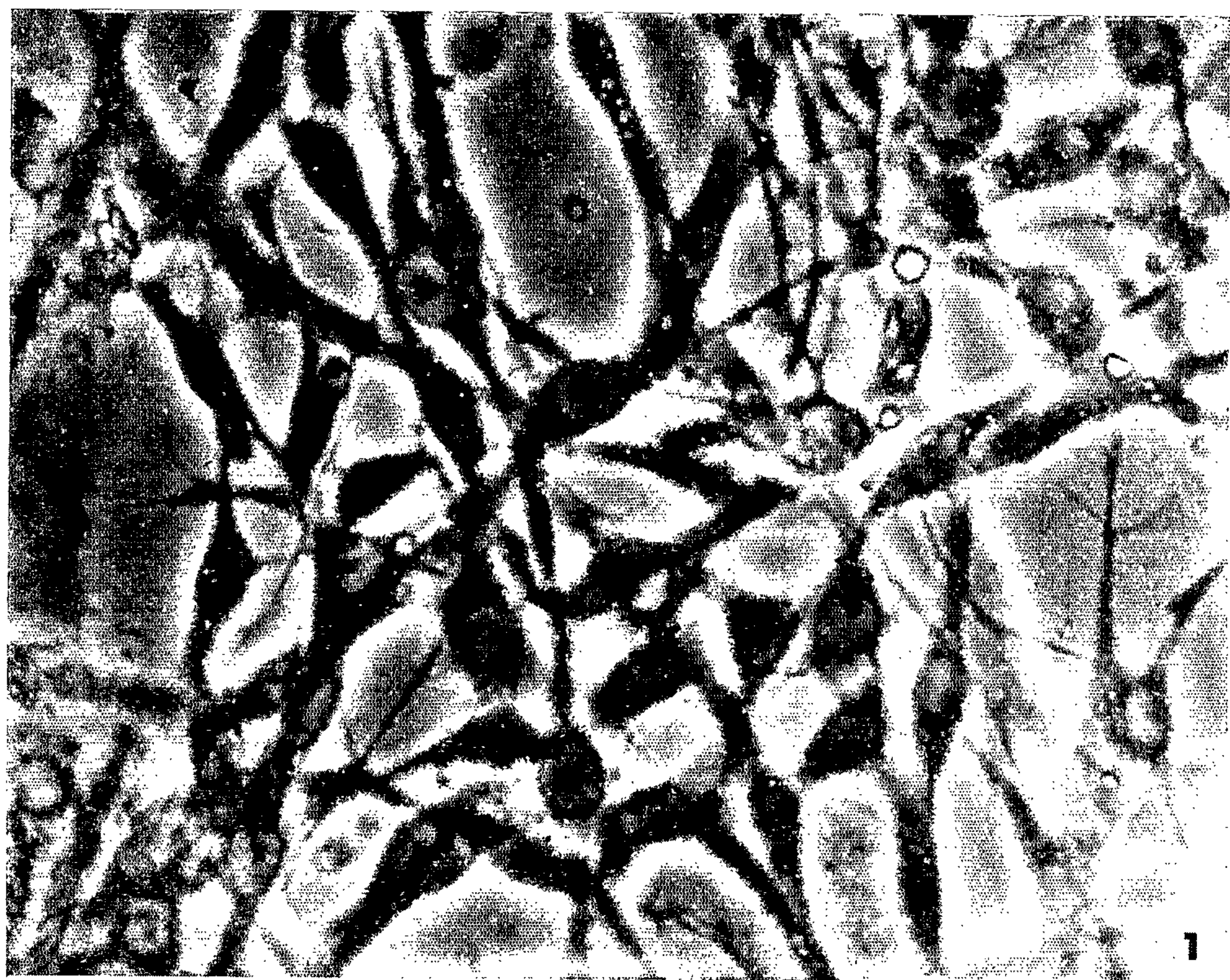
— Vers le 15e jour en moyenne, apparaissent, dans la moitié des cultures pour les meilleures séries expérimentales, des éléments d'un

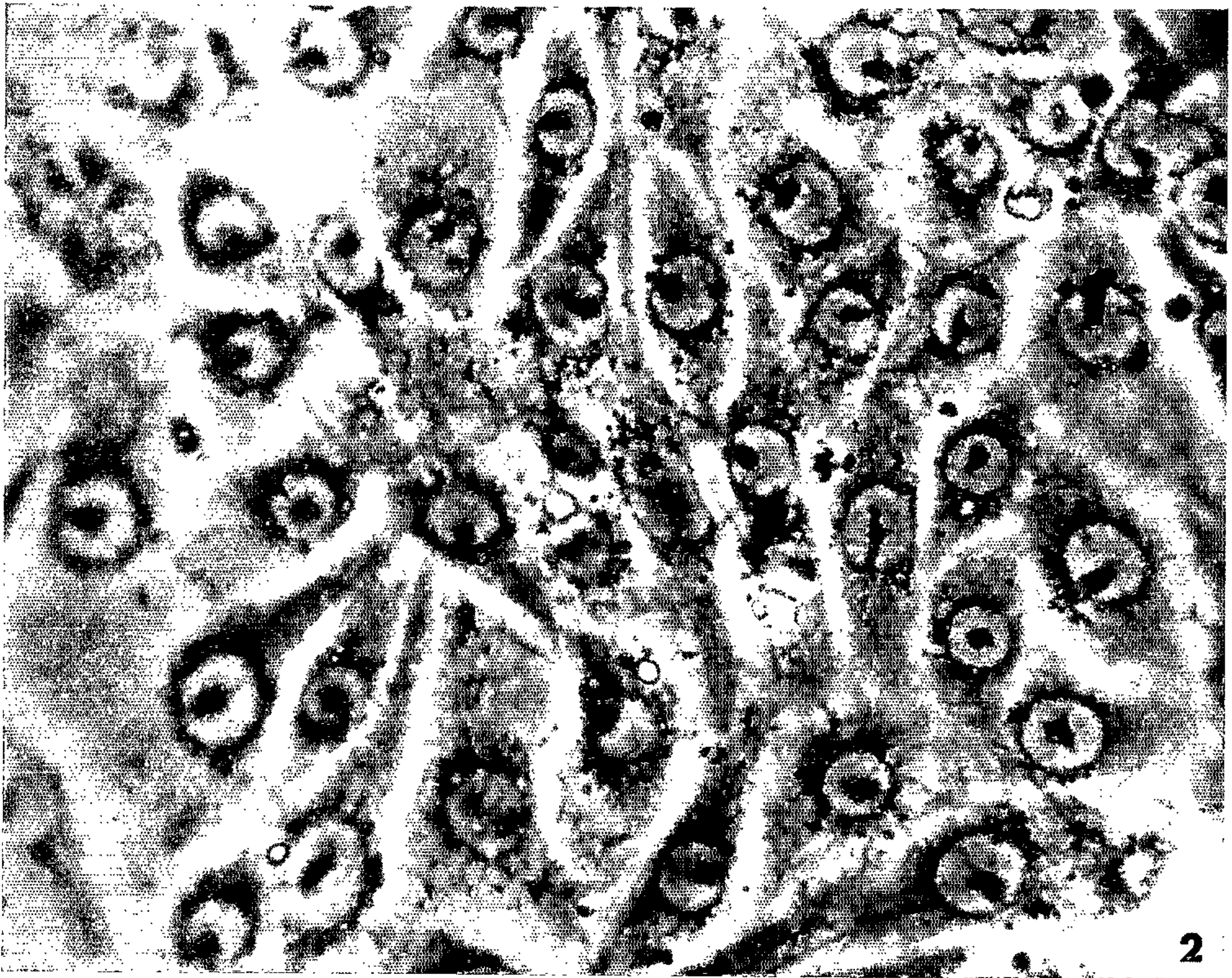
Explication de la Planche.

Cultures *in vitro* de cellules embryonnaires de Drosophile.

Fig. 1. — Réseau de « fibroblastes », un mois après la mise en culture (contraste de phase).

Fig. 2. — Tapis cellulaire d'un type « épithélial », au 50e jour de culture (contraste de phase).


1


2

tout autre type : il s'agit alors de petites cellules fusiformes, de taille et d'aspect homogènes, caractérisées par un gros noyau clair, lui-même pourvu d'un volumineux nucléole. Leur apparence de fibroblastes (*fig.* 1) ne laisse préjuger en rien de leur origine. Partant généralement d'amas de taille moyenne et secoués de pulsations, elles forment de petits rameaux d'abord grêles; puis, ces fusées cellulaires s'allongent, s'épaississent et vont assez rapidement s'entrecroiser en réseaux plus ou moins serrés qui, dans les meilleures cultures, finiront par couvrir une grande partie du fond du récipient. Dans certaines zones, il se forme parfois de petits tapis cellulaires dont les éléments affectent un type épithélioïde (*fig.* 2). L'accroissement considérable du nombre de toutes ces cellules laisse penser qu'il intervient très vraisemblablement une importante multiplication. Les mitoses, peut-être en raison de leur rapidité et également de la petitesse des éléments, sont extrêmement difficiles à observer. Nous avons pu, cependant, en suivre nettement une, de déroulement effectivement rapide, au 50e jour d'une de ces cultures.

— En dépit de changements de milieu réguliers, ces cultures « primaires » montrent, en général vers la fin de la 6e semaine, des signes d'altération. Il faut alors procéder à leur repiquage. La technique des microgouttes sous huile de paraffine s'est montrée fort utile pour assurer une bonne reprise des éléments. Jusqu'à ce jour, un petit nombre de repiquages ont été ainsi réussis. L'une de nos cultures a même pu, de la sorte, dépasser son 5e mois.

Conclusion. — Il nous paraît que ces résultats sont des plus encourageants. En effet, l'apparence fort saine des cellules caractéristiques de la deuxième vague et la densité des réseaux qu'elles constituent, prouvent qu'elles s'accomodent bien des conditions de culture. Il est dès lors permis de parler de véritables cultures « primaires » de cellules embryonnaires de Drosophile, et l'on peut espérer que la multiplication de ces tentatives aboutira à l'établissement de lignées cellulaires continues.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) T. D. C. Grace, *Nature*, 195, 1962, p. 788-789.
(2) W. Trager, *Ann. Trop. Med. Paras.*, 53, 1959, p. 473-491.
(3) M. Horikawa et Y. Kuroda, *Nature*, 184, 1959, p. 2017-2018.
(4) J. Demal, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, 1961, p. 522-533.
(5) Y. Kuroda, *D. I. S.*, 38, 1963, p. 89-90.
(6) G. Rezzonico Raimondi et C. Ghini, *Ann. Epiphyties*, 14, 1963, p. 153-159.
(7) M. Horikawa et A. S. Fox, *Science*, 145, 1964, p. 1437-1439.
(8) R. J. Lesseps, *Science*, 148, 1965, p. 502-503.
(9) J. Peleg, *Nature*, 206, 1965, p. 427-428.
(10) C. Vago, Communication personnelle.
(11) S. S. Wyatt, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1956, p. 841-852.
(12) M. Begg et W. J. Cruickshank, *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, B, 68, 1963, p. 215-236.
(13) E. I. Shaw, *Exp. Cell. Res.*, 11, 1956, p. 580-586.

(*Laboratoire de Biologie animale VI, C. P. E. M.,*
Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e,
Laboratoire de Génétique des Virus,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de Génétique,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Température critique provoquant des malformations pendant le développement embryonnaire du Rat et ses effets immédiats.* Note (*) de M. **Nikola Škreb**, présentée par M. Étienne Wolff.

En me basant sur les résultats de Brachet ([1]) qui avait trouvé que le choc thermique agissait principalement sur le RNA au cours du développement embryonnaire des Amphibiens et en sachant que le RNA joue un rôle important dans la morphogenèse des Mammifères ([2]), j'ai essayé de soumettre directement la corne utérine de rattes gestantes à l'action de la chaleur. L'effet obtenu ressemblait beaucoup à celui produit à plusieurs reprises par les rayons X [([3]), ([4])]. Les résultats furent les suivants ([5]) : en maintenant la corne utérine dans la solution physiologique à une température de 40 à 41°C au cours de différentes périodes de la gestation, les malformations n'apparaissaient pas avant le 9e jour. La qualité des malformations dépendait du moment où on appliquait le choc thermique.

Afin de préciser ces premiers résultats, il nous a paru nécessaire d'analyser les limites de l'action de la chaleur. Durant les expériences précédentes ([5]) les conditions de travail avaient été telles que d'autres facteurs n'avaient pu être totalement exclus. Par exemple, on n'avait pu éliminer de brèves variations de température dépassant 41°C au moment où l'on ajoutait de l'eau chaude, justement pour maintenir cette température. Néanmoins, d'après ces résultats, déjà une température de 40°C semblait agir. Si cela était exact, cela pourrait avoir de graves conséquences pratiques car 40°C est une température corporelle facilement atteinte chez l'Homme ou chez l'animal au cours de différents états pathologiques. Donc, d'après ces résultats, on avait pu conclure que le choc thermique pouvait modifier le développement mais il était impossible de préciser quelle température était critique.

Afin de combler cette lacune, un thermostat à eau a été construit et la température de la solution physiologique a été réglée automatiquement de sorte que les variations de température ont atteint seulement 1/10 de degré au cours des expériences. En plus il m'a paru intéressant d'analyser les effets immédiats de la chaleur ainsi réglée et localement appliquée pour mettre en évidence les causes cytologiques des malformations obtenues.

Les animaux ainsi que les méthodes utilisées ont été décrits dans le travail précédent ([5]). La femelle a été opérée comme auparavant et placée sur une planche mince comportant en son milieu un trou au travers duquel la corne utérine a été immergée dans l'eau physiologique chauffée.

D'après le tableau, il est clair que les températures inférieures à 42° ne peuvent pas modifier le développement embryonnaire. Tous les embryons dont l'aspect aurait pu suggérer la présence d'anomalies ont été analysés

TABLEAU.

Température (°C).	Durée du choc (mn).	Nombre de femelles.	Embryons traités					Corne témoin		
			normaux.	malformés.	%.	résorbés.	%.	normaux.	résorbés.	%.
38	60	13	76	–	–	12	13,6	47	11	18,9
41	60	12	67	–	–	21	23,8	40	8	16,6
42	30	12	62	5	5,6	21	23,8	49	7	12,5
42	45	14	61	6	5,8	33	33	53	10	15,8
43	30	13	49	8	8,8	33	36,6	59	8	12
43	60	12	50	7	7,2	40	41,2	60	11	18,3

sur coupes sériées. Aucune malformation n'a pu être décelée. Au-dessus de 42°C sont apparues les malformations classiques portant sur la tête et les yeux. Après ce dernier résultat, il devient plus facile de comprendre pourquoi la température agissait lorsqu'elle était appliquée localement, mais n'avait aucun effet si tout le corps de la femelle gestante atteignait le même degré. Tous les auteurs [(6), (7), (8)] sauf une exception (9) qui ont essayé par cette dernière méthode d'obtenir des malformations n'ont obtenu que l'avortement ou la résorption. Pendant les expériences préliminaires (10), quand la température corporelle a été élevée en plaçant les rattes gestantes dans un thermostat à 37°C, trois rattes ont atteint 42°C et toutes sont mortes pendant ou après l'expérience. Chez neuf autres animaux, qui sont restés en vie, la température corporelle a pu être élevée sans dommage pour l'embryon jusqu'à 40 et 41°C. Donc, la température de 42°C pourrait peut-être agir sur l'embryon quand la température de la femelle gestante atteint ce même degré si elle n'était pas en même temps dangereuse pour la femelle.

En faisant varier la température ainsi que la durée de l'expérience (*voir* le tableau) on n'a réussi qu'à obtenir davantage de résorptions, le nombre des malformations étant toujours le même.

Pour l'analyse cytologique, les coupes ont été colorées par le mélange de Unna-Brachet (vert de méthyle-pyronine). L'analyse des coupes d'embryons, le 10e jour de la gestation a montré que les cellules ectodermiques semblaient être plus sensibles à la chaleur que d'autres feuillets. La pycnose se voit rarement parmi les cellules du mésoderme tandis qu'elle est fréquente dans l'ectoderme. Au 14e ou au 15e jour de la gestation, on a porté un intérêt particulier à l'étude de l'ébauche de l'œil ainsi qu'aux vésicules cérébrales, afin de voir si toutes les cellules étaient atteintes à un stade sensible du développement. Quand on observe la vésicule optique, on peut voir que le feuillet antérieur de la rétine présente plusieurs cellules pycnotiques tandis que le feuillet postérieur, le cristallin et d'autres cellules au voisinage de la vésicule, restent intacts. Quant aux parois des vésicules cérébrales, elles sont plus souvent couvertes de pycnoses que d'autres ébauches. Mais si l'on essaie de comparer la localisation des pycnoses,

on peut voir qu'il y a des couches qui sont plus souvent pycnotiques que d'autres. Les pycnoses s'observent surtout à la périphérie des parois et très rarement près de la cavité.

En conclusion, on peut dire que seule une température de 42°C appliquée localement sur la corne utérine peut provoquer des malformations de l'embryon. L'effet immédiat se manifeste, après le choc thermique, par des pycnoses qu'on peut facilement mettre en évidence. Les pycnoses ne sont pas régulièrement réparties. Quelques ébauches sont plus souvent atteintes que d'autres, ainsi que certaines couches cellulaires d'une même ébauche.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) J. Brachet, 3e *Journ. cyto-embr. belgo-néerl.*, Gand, 1949, p. 50.
(2) A. M. Dalcq, *Rev. Gén. Sc.*, 61, 1954, p. 19.
(3) L. B. Russell et W. L. Russel, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 43, Suppl. 1, 1954, p. 103.
(4) N. Škreb et N. Bijelić, *Nature*, Londres, 193, 1962, p. 292.
(5) N. Škreb et Z. Frank, *J. Embryol. expl. Morph.*, 11, 1963, p. 445.
(6) Ch. A. Hsu, *Anat. Rec.*, 100, 1948, p. 79.
(7) W. V. Mac Farlane, P. R. Pennycuik et E. Thrift, *J. Physiol.*, 135, 1957, p. 451.
(8) P. G. Svetlov et G. F. Korsakova, dans *Očerki patologigičeskoi embriologii čelovcka* (éd. A. P. Diban), Leningrad, Medgiz, 1959, p. 35.
(9) A. B. Brinsmade et H. Rübsaamen, *Beitr. path. Anat.*, 117, 1957, p. 154.
(10) N. Škreb et Z. Frank, *Naturwiss.*, 47, 1960, p. 311.

(*Institut de Biologie, Université de Zagreb, Zagreb, Yougoslavie.*)

IMMUNOLOGIE. — *Préservation par la phytohémagglutinine (PHA) des propriétés médullo-restauratrices et hématopoïétiques des cellules médullaires cultivées* in vitro [1]. Note (*) de M. **Bernard Halpern**, Membre de l'Académie et Mme **Monique Liacopoulos-Briot**.

Les cellules médullaires cultivées *in vitro* perdent, pour la plupart en moins de 48 h, leur potentiel de transplantation et demeurent incapables même à des doses élevées, d'assurer la survie des animaux isologues létalement irradiés. La phytohémagglutinine, ajoutée à de faibles concentrations au milieu de culture, exerce une action préservatrice remarquable tant sur les propriétés sanguino-restauratrices des cellules cultivées que sur leur capacité d'assurer la survie des animaux létalement irradiés.

Une greffe précoce d'un nombre approprié de cellules médullaires fraîches, d'origine isologue, à un animal létalement irradié permet de rétablir chez lui les fonctions hématopoïétiques et de lui assurer une survie définitive [2]. Les données expérimentales rapportées dans cette étude montrent que ces propriétés régénératrices se détériorent rapidement quand on cultive les cellules *in vitro*. Elles montrent également, de façon indiscutable, que la PHA, ajoutée au milieu de culture, préserve ces propriétés.

Méthodes. — Des souris AKR [3] mâles pour la plupart, âgées de deux à trois mois, et pesant de 20 à 25 g, ont subi une irradiation totale de 800 r (rayons X; tension : 225 kV; filtre : 2 mm Al-0,3 mm Cu; distance foyer-souris : 65 cm; débit : 45 r/mn [4]. Cette dose s'est avérée 100 % létale dans un délai de 17 jours.

Les animaux irradiés ont été divisés en quatre lots :

— Un lot d'animaux témoins irradiés mais non traités (groupe 1).

— Trois lots d'animaux qui reçurent, 24 h après l'irradiation, une injection intraveineuse de cellules nucléées de moelle provenant de souris isologues, selon les modalités suivantes :

Groupe 2 : Animaux transfusés avec des cellules fraîches;

Groupe 3 : Animaux transfusés avec des cellules cultivées depuis 48 h sur milieu type Morgan 199;

Groupe 4 : Animaux transfusés avec des cellules cultivées depuis 48 h sur même milieu mais additionné de PHA [5].

Le nombre de cellules injectées s'échelonnait entre 0,015 et $1,5.10^6$ par animal. Nous avons utilisé entre 10 et 20 animaux par dose. Dans la numération des cellules nucléées on n'a tenu compte que des cellules considérées comme viables d'après le test du bleu de trypan.

Tous les animaux témoins et traités reçurent, dès le lendemain de l'irradiation, des injections intramusculaires de pénicilline G (500 unités) et de streptomycine (500 μg). En outre, durant toute l'expérience, les animaux reçurent, dans l'eau de boisson, de l'auréomycine (1 ‰) [6].

Les cellules, obtenues à partir de la moelle des fémurs de souris AKR, ont été mises en suspension dans le milieu 199 de Morgan contenant 20 % de sérum de veau fœtal et additionné de pénicilline G (100 U/ml) et de streptomycine (100 µg/ml).

La suspension cellulaire a été ramenée à la concentration de 2.10^6 cellules nucléées viables par millilitre et répartie par fractions de 3 ml pour la mise en culture en tubes de 20 ml.

Les solutions de PHA furent préparées extemporanément en dissolvant le contenu de l'ampoule (50 mg) dans 5 ml d'eau distillée. Le volume ajouté aux cultures a été calculé de façon à ramener la concentration finale de PHA à 200 µg pour 3 ml de milieu.

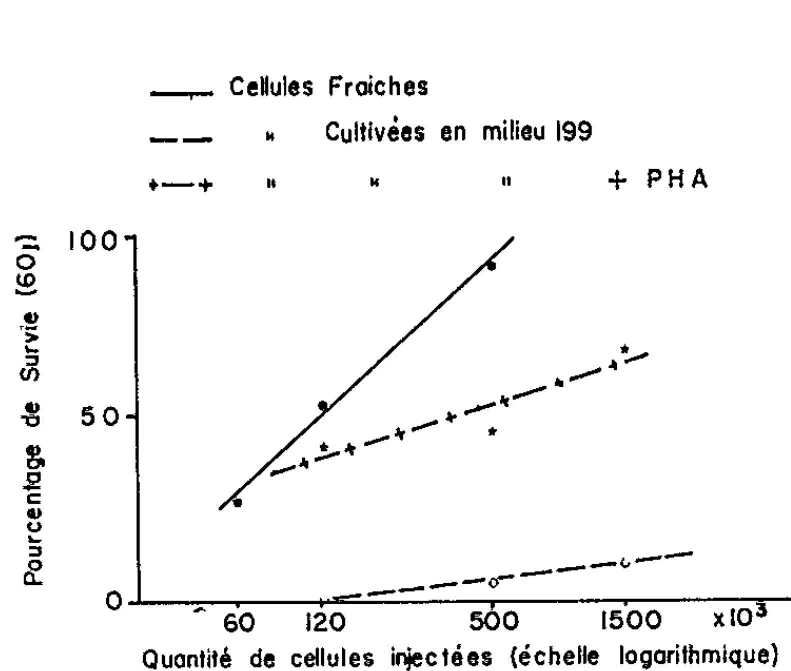


Fig. 1.

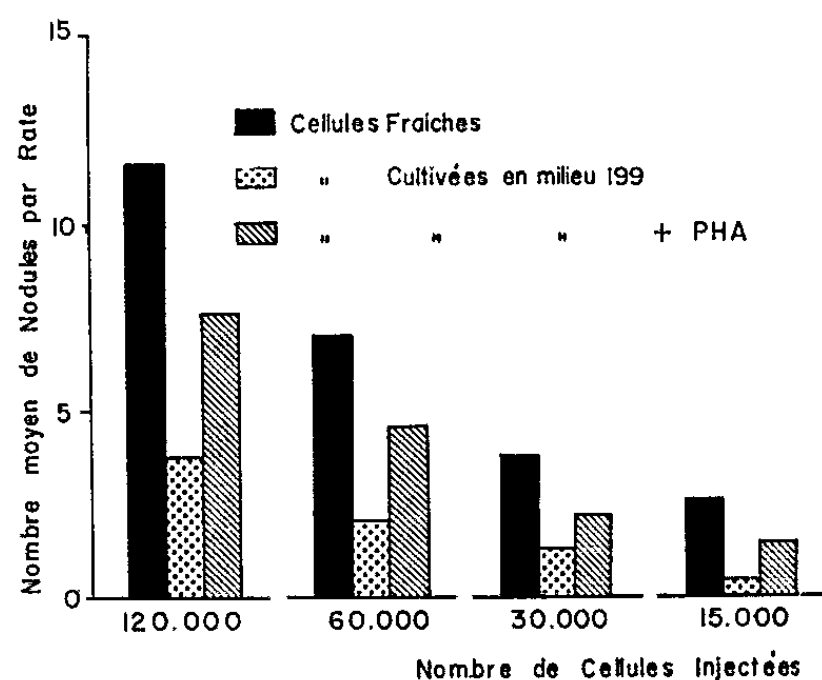


Fig. 3.

Fig. 1. — Taux de survie, au 60e jour, des animaux AKR létalement irradiés après transfusion de cellules médullaires isologues fraîches, de cellules cultivées depuis 48 h sur milieu Morgan 199 et de cellules cultivées depuis 48 h, sur le même milieu, en présence de phytohémagglutinine.

Fig. 3. — Nombre de nodules érythropoïétiques spléniques chez les animaux létalement irradiés, greffés avec le même nombre de cellules isologues médullaires fraîches, cultivées depuis 48 h sur le milieu Morgan 199, et cultivées depuis 48 h sur le même milieu additionné de phytohémagglutinine.

Après 48 h de culture à 37°C, le surnageant a été éliminé par aspiration, et les cellules sédimentées remises en suspension dans du milieu de culture neuf. Les suspensions étaient ensuite ramenées aux concentrations cellulaires voulues par dilution avec du milieu 199.

La numération des cellules fraîches et cultivées a été effectué avec l'hémocytomètre de Malassez, et le pourcentage de cellules viables déterminé par le test de l'exclusion du bleu de trypan.

Pour l'étude de la survie, nous avons injecté entre 60 000 et 1 500 000 cellules par souris. Les animaux furent mis en observation durant les deux mois qui suivirent l'irradiation. Leurs variations de poids furent notées

et, chez certains, on pratiqua, à des intervalles variables, des numérations des hématies et des leucocytes sanguins et médullaires. Les délais de mortalité furent soigneusement notés.

Les propriétés hématopoïétiques spléniques des cellules médullaires fraîches et cultivées ont été étudiées selon la méthode décrite récemment par Till et Mac Culloch [7]. Des souris AKR irradiées avec 800 r reçurent, 24 h après, une injection intraveineuse soit de cellules fraîches, soit de cellules cultivées en milieu type, en absence et en présence PHA. Les doses variaient de 15 000 à 120 000 cellules. Les animaux furent sacrifiés le 10e jour après l'injection, leurs rates prélevées et immergées dans le liquide de Bouin. Dans ces conditions, des nodules apparaissent après quelques minutes et font saillie à la surface de la rate. Ils sont alors comptés

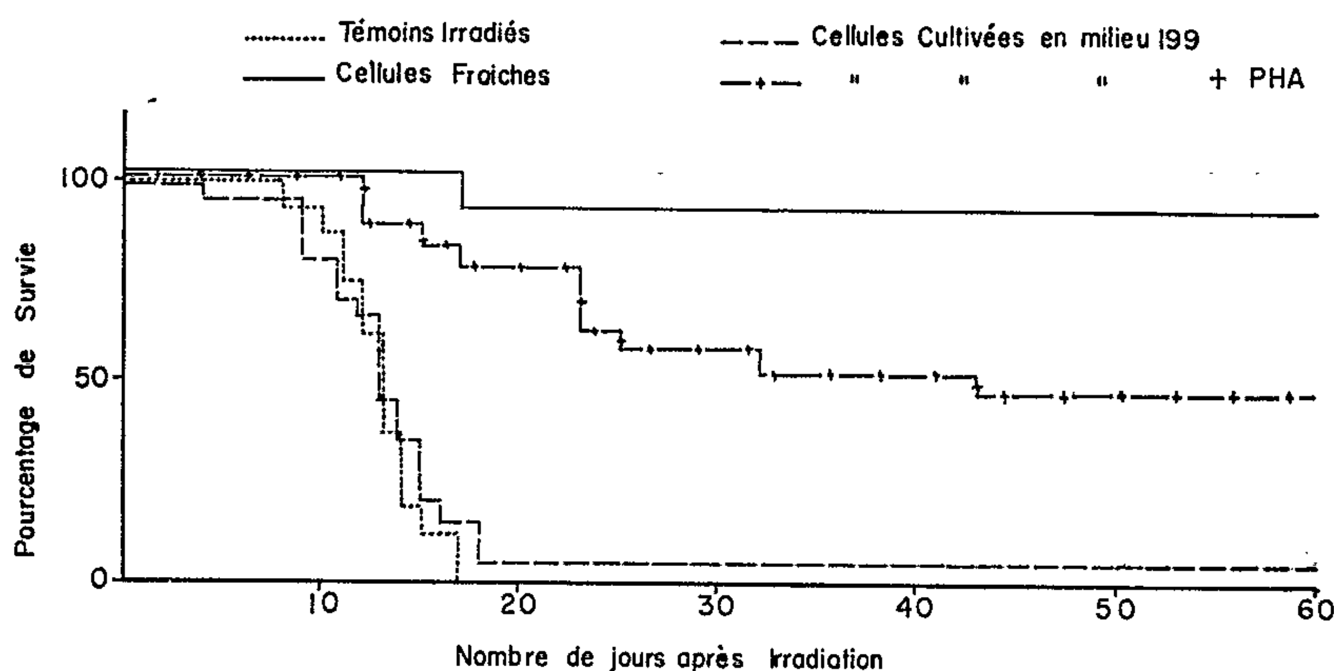


Fig. 2. — Évolution de la mortalité des souris AKR létalement irradiées chez les animaux du groupe témoin, chez les animaux du groupe ayant reçu $0,5.10^6$ de cellules médullaires isologues fraîches, chez les animaux du groupe transfusés avec le même nombre de cellules cultivées depuis 48 h sur milieu de Morgan 199 et chez les animaux transfusés avec le même nombre de cellules cultivées depuis 48 h sur le même milieu additionné de phytohémagglutinine.

sans difficulté. Chaque nodule représente un foyer d'hématopoïèse, issu probablement d'une cellule colonisatrice.

RÉSULTATS. — 1. *Survie des animaux irradiés après administration de cellules médullaires fraîches et cultivées.* — Les résultats ont été, à quelques détails près, similaires dans trois séries d'expériences (*fig.* 1 et 2).

Animaux témoins. — Tous les animaux irradiés témoins sont morts entre le 8e et le 17e jour après irradiation.

Animaux restaurés avec des cellules médullaires fraîches. — Chez les animaux ayant reçu des cellules fraîches, la proportion de survie était de 27,2 % pour la dose de cellules de $0,06.10^6$; 53 % pour la dose de cellules de $0,125.10^6$ et de 92,3 % pour la dose de cellules de $0,5.10^6$.

Animaux restaurés avec des cellules médullaires cultivées sur milieu type 199. — En regard des résultats obtenus avec les cellules fraîches, le pourcentage de survie a été très faible chez les animaux greffés avec les cellules cultivées : 0 % pour $0{,}125.10^6$ cellules; 5 % pour $0{,}5.10^6$ cellules et 11 % pour $1{,}5.10^6$ cellules.

Animaux restaurés avec des cellules médullaires cultivées en présence de PHA. — Il convient d'opposer aux résultats franchement défavorables obtenus avec les cellules cultivées, ceux obtenus avec les cellules cultivées en présence de PHA : 42,1 % de survie chez les animaux ayant reçu $0{,}125.10^6$ cellules; 47,3 % chez les animaux injectés avec $0{,}5.10^6$ cellules et 68,4 % chez les animaux ayant reçu $1{,}5.10^6$ cellules.

Les conclusions qu'on peut tirer de ces résultats s'inscrivent dans les nombres que nous venons de citer : les propriétés myélo-restauratrices des cellules médullaires sont profondément et rapidement altérées en culture *in vitro*, même si leur viabilité paraît conservée. L'addition de PHA préserve, d'une manière très remarquable, ces propriétés essentielles.

2. *Action de la PHA sur la viabilité des cellules médullaires cultivées* in vitro *et sur la préservation de leurs propriétés hématopoïétiques.* — *a. Viabilité des cellules.* — En utilisant le test du bleu de trypan, nous avons comparé le pourcentage des cellules viables, après 48 h de culture, en l'absence et en présence de PHA. Les résultats n'apportent aucun élément précis susceptible d'orienter l'interprétation du mode d'action de la PHA. Le pourcentage de cellules non viables était de 7 à 15 % pour les cellules fraîches et de 10 à 35 % pour les cellules cultivées, et les écarts sur ce point étaient généralement peu importants, dans une même expérience, entre les cellules cultivées en l'absence ou en présence de PHA. Lorsque des différences existaient, elles étaient régulièrement en faveur des cellules cultivées en présence de PHA.

b. Éléments figurés du sang. — Les numérations des leucocytes et des hématies, effectuées aux 6e, 16e, 20e, 40e et 50e jours après irradiation, ont fait apparaître une remontée régulière et similaire des éléments figurés du sang chez les animaux transfusés avec des cellules fraîches et avec les cellules cultivées en présence de PHA.

La mortalité sévère et précoce des animaux restaurés avec les cellules cultivées sur milieu standard n'a pas permis de connaître avec précision le déroulement de ce phénomène dans ce groupe d'animaux. Les quelques rares survivants n'ont pas montré, à cet égard, de différences sensibles avec les animaux des groupes précédents, ce qui n'a rien d'étonnant.

c. Formation des colonies hématopoïétiques spléniques. — Till et Mac Culloch [7] ont montré récemment que, chez les animaux létalement irradiés et restaurés avec des cellules médullaires fraîches, on observe, après quelques jours, dans la rate, des nodules qui sont autant

de foyers d'hématopoïèse engendrés par les cellules souches transplantées. Ces auteurs ont montré que chaque nodule est formé par une seule cellule souche et qu'il existe une relation quantitative entre le nombre de cellules médullaires injectées et le nombre de nodules. Il nous a paru particulièrement intéressant d'appliquer ce test semi-quantitatif pour étudier la préservation des propriétés hématopoïétiques des cellules cultivées. Les résultats sont rapportés dans la figure 3. Certes, ce sont les cellules médullaires fraîches qui produisent le plus grand nombre de nodules hématopoïétiques. Mais les cultures de cellules, additionnées de PHA, sont bien plus riches en cellules ayant gardé leur pouvoir hématopoïétique que celles cultivées sur milieu standard. En calculant le nombre de nodules formés par 10 000 cellules, on trouve respectivement : 1,28 pour les cellules fraîches, 0,35 pour les cellules cultivées et 0,79 pour les cellules cultivées en présence de PHA.

Discussion des résultats. — Le potentiel de transplantation des cellules médullaires est une propriété fragile. En culture, cette propriété s'altère rapidement. Après 48 h de culture sur milieu 199, il ne reste plus que 5 à 10 % de cellules susceptibles d'assurer cette fonction.

L'addition de PHA au milieu de culture exerce une action très remarquable sur la préservation des propriétés médullo-régénératrices et hématopoïétiques des cellules cultivées. Utilisant, comme élément de comparaison la formation de colonies hématopoïétiques dans la rate des animaux irradiés, on trouve que 63 % des cellules cultivées en présence de PHA ont gardé leur capacité régénératrice après 48 h de culture.

Des écarts similaires ont été constatés dans la capacité des cellules cultivées d'assurer la survie définitive des animaux létalement irradiés. La différence mérite d'être soulignée.

Comment agit la PHA ? Il est impossible de donner une réponse précise à cette question. Deux hypothèses peuvent être proposées : De multiples recherches [(8), (9), (10)], dont les nôtres, ont montré que la PHA, additionnée aux cultures des lymphocytes sanguins, provoque une transformation blastoïde de la plupart de ces cellules, s'accompagnant d'une augmentation de la synthèse du DNA et du taux des mitoses. Disons, en passant, que l'action de la PHA ressemble, à cet égard, à celles des antigènes spécifiques (11). Ces résultats ont été interprétés comme révélateurs d'une action stimulatrice de la PHA de certaines potentialités « blastiques », c'est-à-dire de dédifférenciation des lymphocytes.

On serait tenté de faire un rapprochement entre les résultats que nous avons obtenus et ce phénomène, d'autant plus que des effets apparemment favorables de la PHA sur l'aplasie médullaire médicamenteuse ont été signalés en clinique humaine [(12), (13)], bien que ces observations prêtent à des critiques. Il convient de souligner ici que l'administration de PHA

à des animaux irradiés n'a, en aucune manière, influencé leur taux de mortalité.

La seconde hypothèse se base sur les observations récentes de Chapman et coll. (14). Ces auteurs ont noté une diminution paradoxale de la synthèse du DNA par les cellules médullaires sous l'effet de la PHA, à des concentrations qui augmentent régulièrement celle des cellules spléniques et ganglionnaires cultivées dans les mêmes conditions. D'après ce concept, la PHA pourrait agir en mettant les cellules médullaires en état de vie ralentie. Ces deux hypothèses se contredisent sur les points essentiels.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mmes C. Martial-Lasfargues et G. Herlem.

(2) E. Lorenz, D. Uphoff, T. R. Reid et E. Shelton, *J. Nat. Cancer Inst.*, 12, 1951, p. 197.

(3) La plupart des animaux utilisés dans ces expériences, provenaient des Laboratoires Jackson Bar Harbor U. S. A. Une série d'expériences a été réalisée sur un lot de souris provenant de l'élevage du Professeur R. Latarjet, Laboratoire Pasteur, Institut du Radium, Paris. Le National Institute of Health, Bethesda, a bien voulu mettre à notre disposition des souris AKR grâce au Docteur M. Landy.

(4) Le Professeur R. Latarjet, ainsi que Mme Chamaillard ont fait l'irradiation des souris dans leur laboratoire.

(5) Phytohémagglutinine obtenue des Laboratoires Wellcome (Wellcome Research Laboratories, Beckenham, England) et présentée sous forme d'ampoules contenant 50 mg de PHA lyophilisée.

(6) Les Laboratoires Specia ont bien voulu nous procurer gracieusement les divers antibiotiques.

(7) J. E. Till et E. A. Mc Culloch, *Radiation Research*, 14, 1961, p. 213.

(8) P. C. Nowell, *Cancer Research*, 20, 1960, p. 462.

(9) E. H. Cooper et P. Barkhan, *Brit. J. Haematol.*, 9, 1963, p. 101.

(10) W. H. Marshall et K. B. Roberts, *Quart. J. Exp. Physiol.*, 48, 1963, p. 146.

(11) K. Hirschborn, F. Bach et R. L. Kolodny, *Science*, 142, 1963, p. 1185.

(12) J. G. Humble, *The Lancet*, 1, 1964, p. 1345.

(13) G. Astaldi, R. Airo, S. Sauli et G. Costa, *The Lancet*, 1, 1965, p. 1070.

(14) N. D. Chapman, R. M. E. Parkhouse et R. W. Dutton, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 117, 1964, p. 708.

(*Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France, Paris, 5e et Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'I.N.S.E.R.M. et de l'Association Claude Bernard, Hôpital Broussais, 96, rue Didot, Paris.*)

PHYTOCHIMIE. — *L'*Alchornea floribunda *Mueller Arg. doit-il à la yohimbine ses effets excitants chez l'Homme?* Note de MM. **Raymond-Hamet** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dès 1920, E. de Wildeman [1] avait attiré l'attention des chercheurs sur une Euphorbiacée du Congo belge, l'*Alchornea floribunda* Mueller Arg., dont les indigènes utilisent les propriétés excitantes. Mais c'est seulement en 1951 que l'un de nous [2] publia les résultats de ses recherches sur cette drogue. D'après lui, l'*Alchornea floribunda* Mueller Arg. — qui appartient comme plusieurs autres stimulants au groupe des substances qu'il a désignées sous le nom de Sympathicosthéniques, c'est-à-dire de celles qui rendent le Système Nerveux Sympathique plus sensible à ses excitants naturels et artificiels — contient des bases azotées basiques qui possèdent les propriétés de la drogue.

Plus récemment [3], l'action aphrodisiaque de l'*Alchornea floribunda* Mueller Arg. a été attribuée à la présence de yohimbine, c'est-à-dire d'une substance qui diminue l'excitabilité du Système Nerveux Sympathique et agit ainsi par conséquent à l'inverse de l'*Alchornea floribunda* Mueller Arg. Cette opinion s'accorde si mal avec celle que l'un de nous avait primitivement émise qu'il était nécessaire d'entreprendre une nouvelle étude des différents matériaux utilisés par ceux qui ont formulé des conclusions si contradictoires. Chacune des deux drogues, celle qui a été utilisée primitivement par l'un de nous, d'une part, celle qui a fait conclure à la présence de yohimbine, d'autre part, a été soumise à trois techniques différentes d'extraction, tout d'abord à celle-là même qui a abouti à l'affirmation de la présence de yohimbine dans l'*Alchornea floribunda* Mueller Arg., puis à l'une de celles qui sont considérées comme particulièrement propres à la mise en évidence de la yohimbine d'une drogue, enfin à celle que l'un de nous a utilisée pour extraire avec succès la québrachine (c'est-à-dire la yohimbine) des écorces d'*Aspidosperma Quebracho-blanco* Schlecht.

La présente Note a pour objet d'exposer les résultats de ces extractions.

1. *Essais d'extraction suivant la technique qui a conduit à affirmer la présence de yohimbine dans l'*Alchornea floribunda *Mueller Arg.* — 80 g de poudre de racines sont humectés avec 80 ml d'une solution de carbonate neutre de sodium à 25 %. On laisse au repos pendant 3 h et l'on épuise par du chloroforme, au Soxhlet, pendant 2 h. L'extrait chloroformique (50 ml) est dilué par 150 ml d'éther puis extrait par 40, 20, 20, 20 ml d'acide sulfurique à 2 %. Les solutions acides sont alcalinisées par l'ammoniaque et extraites avec quatre fois 30 ml d'éther. On sèche sur sulfate de sodium et évapore à sec. On obtient un résidu dont le poids correspond à un rendement d'environ 0,06 %. Par chromatographie sur plaque, silice alcaline et développement avec du chlorure de méthylène contenant 2 % de

méthanol, on observe quatre taches qui sont révélées par le réactif de Dragendorff. La tache la plus importante se distingue de celle de la yohimbine de référence par sa coloration rouge un peu rabattu alors que celle de la yohimbine est orangé un peu rabattu.

On a obtenu les mêmes résultats avec les deux matériaux.

2. *Essais d'extraction avec une méthode propre à la mise en évidence de la yohimbine.* — 300 g d'écorces pulvérisées sont placés dans une allonge en verre et lixiviés par de l'alcool à 70°. On recueille 6 l de lixiviat qui sont concentrés sous pression réduite à 300 ml. La solution est alcaliniquée par addition de carbonate neutre de sodium et extraite par du chlorure de méthylène. A ce stade, ni la phase aqueuse (après acidification), ni la phase organique ne donnent de réaction nette au réactif de Meyer. Il se forme des émulsions, dues vraisemblablement à la présence de saponines. On fait quatre extractions par du chlorure de méthylène. Celui-ci lavé et séché, puis concentré à un petit volume (100 ml), est dilué avec 3 vol. d'éther. On fait une extraction acide par une solution d'acide amidosulfonique normale, puis avec de l'eau. Ces phases aqueuses sont lavées par agitation avec de l'éther, puis alcalinisées par de l'ammoniaque. On extrait les fractions basiques par du chlorure de méthylène. Celui-ci, après avoir été lavé et séché, est évaporé à sec. Le résidu est redissous dans 30 ml d'éther, puis agité avec 10 ml de solution normale d'acide amidosulfonique. A ce stade, la solution acide a une réaction de Meyer nettement positive. On poursuit l'extraction avec un peu d'eau, jusqu'à Meyer négatif. La phase aqueuse est filtrée sur papier pour éliminer une petite partie du produit émulsionnant qui a suivi. On alcalinise finalement par de l'ammoniaque et on extrait par de l'éther. La solution éthérée est pratiquement incolore; on la lave, sèche et évapore à sec. Le résidu alcaloïdique par chromatographie sur plaque donne une tache importante et une petite tache. Aucune de ces taches ne correspond à la yohimbine dont le chromatogramme est fait simultanément. On obtient exactement les mêmes résultats pour les deux matériaux essayés.

3. *Essais d'extraction avec la méthode d'extraction de la yohimbine, de l'un de nous* (4). — Pratiqués sur deux lots de 250 g de chacun des deux matériaux, nos essais d'extraction avec cette méthode ont donné des résultats absolument négatifs.

Conclusion. — Nos essais récents s'accordent avec ceux que l'un de nous avait primitivement effectués et permettent de conclure à l'absence de yohimbine dans les écorces de l'*Alchornea floribunda* Mueller Arg.

(1) E. de Wildeman, *Congo*, 1, 1920, p. 534-538.

(2) Raymond-Hamet, *Rev. intern. Bot. appl.* et *Agric. trop.*, 31, 1951, p. 427-442.

(3) *Ann. Pharm. Fr.*, 16, 1958, p. 15 et sq.

(4) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 142; *Cf.* Raymond-Hamet, *Bull. Sc. pharmacol.*, 32, 1925, p. 21-27.

(14, *rue de la Glacière, Paris.*)

CYTOCHIMIE. — *Formation de la capsule du spermatozoïde de la Langoustine* Nephrops norvegicus *L. : évolution des polysaccharides au cours de la spermiogenèse.* Note (*) de M. **Philippe Chevaillier**, transmise par M. Raymond-A. Poisson.

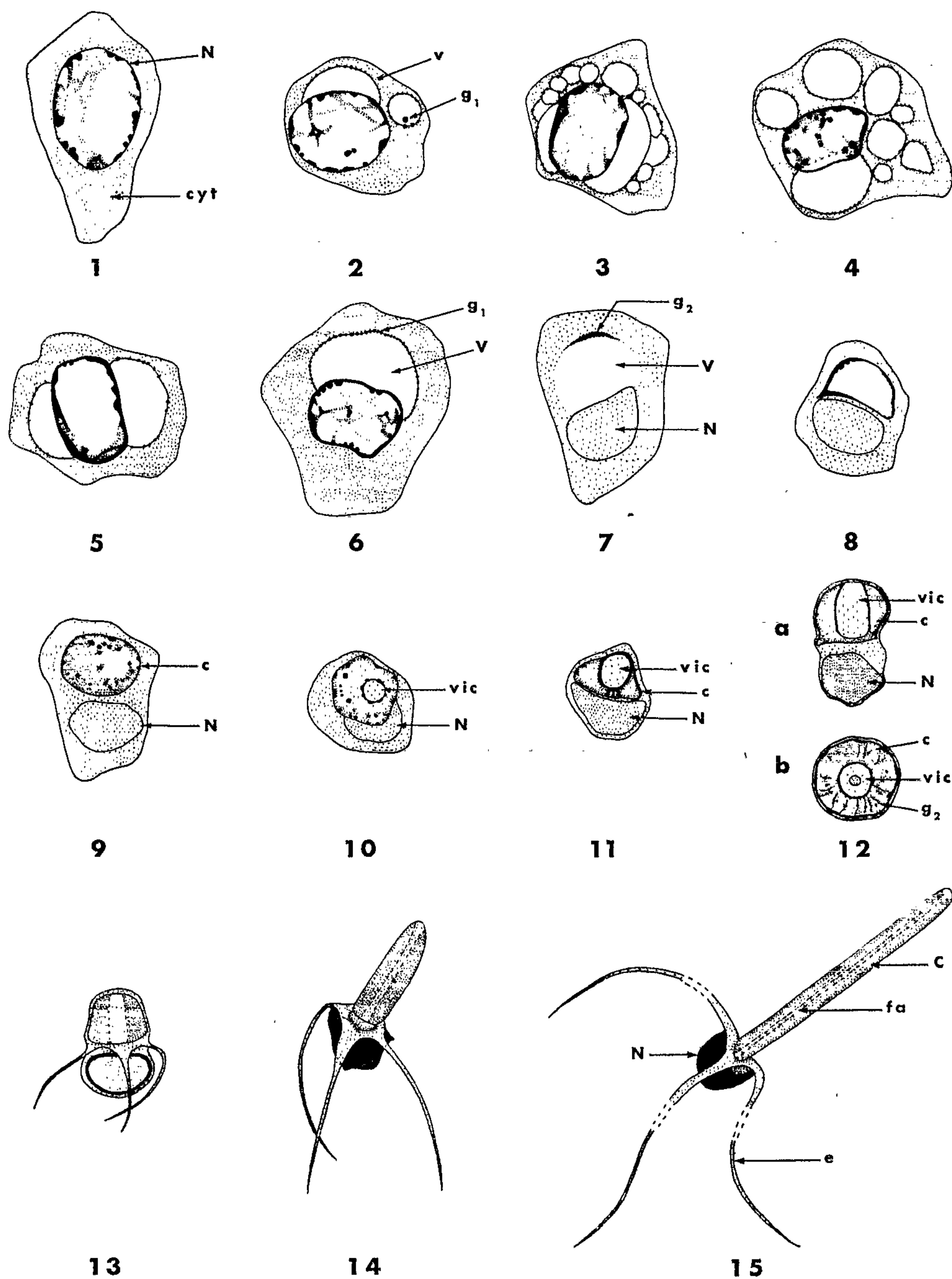
La capsule du spermatozoïde de la Langoustine, *Nephrops norvegicus* L., contient un polysaccharide neutre autre que le glycogène. Les différents stades de la sécrétion de cette substance et de l'édification de la capsule sont décrits au cours de la spermiogenèse.

Dans le spermatozoïde des Crustacés Décapodes, on définit classiquement (1) trois régions : le *noyau*, le *collier* cytoplasmique à partir duquel divergent trois expansions filiformes et rigides : les *épines*, et enfin la *capsule*. Nous avons étudié, dans deux publications précédentes, la structure cytologique et cytochimique du spermatozoïde de la Langoustine, *Nephrops norvegicus*, ainsi que ses caractères ultrastructuraux [(2), (3)]. D'autres travaux récents ont montré que chez deux espèces d'Écrevisses, *Procambarus clarkii* [(4), (5)] et *Cambaroides japonicus* (6), ainsi que chez le Crabe, *Eriocheir japonicus* (7), la capsule de leurs spermatozoïdes renferme une substance PAS-positive. Nous avons retrouvé la présence d'une telle substance dans la partie périphérique de la capsule du spermatozoïde de la Langoustine [(2), (3)].

Cette capsule a la forme d'un long cylindre de 2 μ de diamètre et de 17 μ de longueur moyenne, arrondi à son extrémité distale (*Pl.* I, *fig.* 15; *Pl.* II, *fig.* 6). Nous avons suivi sa formation grâce à deux techniques histochimiques : d'une part, en ce qui concerne les premiers stades de la spermiogenèse, au moyen de la méthode de Brachet, avec contrôle de la pyroninophilie par la ribonucléase; et, d'autre part, au moyen de la réaction de Mc Manus (PAS), pour l'étude des stades ultérieurs.

Dans la toute jeune spermatide à noyau encore sphérique, le cytoplasme est homogène et le RNA y est uniformément distribué (*Pl.* I, *fig.* 1). On voit ensuite apparaître des formations vacuolaires, ovoïdes, aisément discernables sur des préparations colorées par le mélange vert de méthyle-pyronine; ces vacuoles sont entourées par une fine membrane pyroninophile, avec de place en place quelques granules de RNA. Ces vacuoles sont d'abord de petite taille (*Pl.* I, *fig.* 2 et 3) mais confluent peu à peu pour former des vacuoles plus importantes (*Pl.* I, *fig.* 4). On s'achemine progressivement vers le stade représenté par la figure 6 (*Pl.* I) dans lequel la majeure partie du cytoplasme de la spermatide est occupée par une grande vacuole dont le volume est supérieur à celui du noyau (*Pl.* II, *fig.* 1). Parallèlement à la formation de cette vacuole, la teneur en RNA cytoplasmique diminue; en effet, le cytoplasme, refoulé par les formations vacuolaires qui sont apparues, ne présente aucun signe de concentration

PLANCHE I.



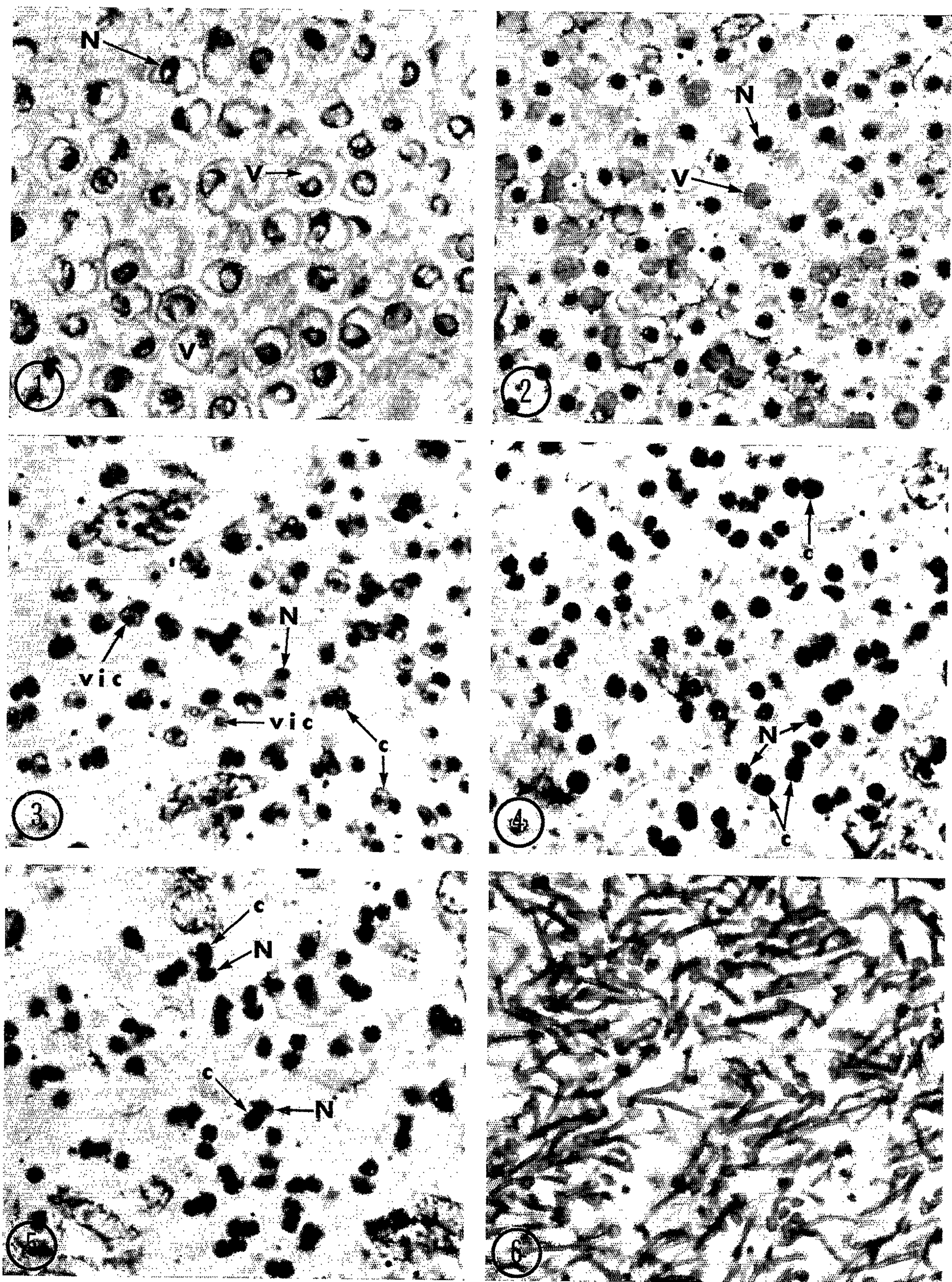
Formation de la capsule au cours de la spermiogenèse de la Langoustine.

Fig. 1 à 6. — Évolution du RNA cytoplasmique; formation de la vacuole (méthode de Brachet). Début de la spermiogenèse.

Fig. 7 à 15. — Évolution des polysaccharides (réaction de Mc Manus).

Fig. 7 à 11 : PAS suivi d'une coloration de fond par le vert lumière ou le jaune de naphtol.

Fig. 12 à 15 : PAS suivi d'une coloration nucléaire par la trioxyhématéine ferrique puis d'une coloration de fond par le jaune de naphtol. Fin de la spermiogenèse. Toutes ces figures correspondent à des cellules vues de profil, à l'exception de la figure 12 *b* qui représente une coupe transversale dans la capsule d'une spermatide âgée.


N
V
V
1
N
V
2
N
vic
vic
c
3
c
N
c
4
c
N
c
N
5
6

du RNA. Pendant toute la durée de la formation de cette vacuole, aucun polysaccharide n'est décelable histochimiquement. Parvenue à ce stade, la spermatide subit une deuxième série de modifications que nous avons suivies par la méthode de Mc Manus. Dans un premier temps, apparaissent, généralement localisés au pôle supérieur de la vacuole, quelques petits granules PAS-positifs groupés les uns contre les autres et formant une écaille à la périphérie de cette vacuole (*Pl.* I, *fig.* 7). D'autres granules polysaccharidiques se forment ensuite sur toute sa périphérie et la vacuole est alors limitée par une mince bande PAS-positive (*Pl.* I, *fig.* 8). Ultérieurement, de nouveaux granules sont élaborés et envahissent l'intérieur de cette formation (*Pl.* I, *fig.* 9, 10 et 11; *Pl.* II, *fig.* 2); dans l'axe de la capsule en voie de formation, on voit apparaître la vésicule intra-capsulaire au sein de laquelle s'édifie le filament axial (*Pl.* II, *fig.* 3). Cette vésicule ne contient pas de polysaccharide, mais à sa périphérie sont souvent plaqués des granules PAS-positifs. L'intérieur de la jeune capsule tend à devenir homogène en même temps que son volume diminue en comparaison de celui de la vacuole. La jeune capsule, de forme sub-sphérique, est aplatie dans sa région basale qui est en contact avec le noyau; la réaction à l'acide periodique-Schiff est plus intense à sa périphérie et autour de la vésicule intra-capsulaire, plus faible à l'intérieur (*Pl.* I, *fig.* 12 et 13; *Pl.* II, *fig.* 3).

La capsule du spermatozoïde se forme ensuite par un simple allongement de l'ébauche PAS-positive, en même temps que diminue son diamètre (*Pl.* II, *fig.* 4 et 5); la substance polysaccharidique forme alors un manchon homogène autour du bâtonnet protéique axial.

Explication des Planches.

Légende commune aux deux planches : c, ébauche de la capsule; C, capsule du spermatozoïde; cyt, cytoplasme; e, épine; fa, filament axial; g_1, granules ribonucléoprotéiques; g_2, granules polysaccharidiques; N, noyau; v, petites vacuoles intra-cytoplasmiques; V, vacuole unique formée par confluence des petites vacuoles; vic, vésicule intra-capsulaire.

Planche II.

Quelques aspects les plus caractéristiques
de l'édification de la capsule du spermatozoïde de la Langoustine
(coloration PAS-trioxyhématéine ferrique-jaune de naphtol) ($G \times 800$).

Fig. 1. — Jeune spermatide présentant une grande vacuole unique dépourvue de polysaccharides.

Fig. 2. — Apparition des granules polysaccharidiques à l'intérieur de la vacuole.

Fig. 3. — Présence de la vésicule intra-capsulaire dépourvue de polysaccharides, mais colorée par le jaune de naphtol (présence de protéines).

Remarquer que les polysaccharides sont surtout abondants à la périphérie de la vacuole et autour de la vésicule intracapsulaire.

Fig. 4. — Homogénéisation de la substance polysaccharidique qui forme à ce stade une masse globuleuse (spermatide âgée).

Fig. 5. — Début d'allongement de la capsule.

Fig. 6. — Spermatozoïdes à la sortie du testicule. Noter le noyau globuleux et la capsule très allongée.

En conclusion, la capsule du spermatozoïde de la Langoustine se forme en trois temps : tout d'abord, se constitue dans la jeune spermatide une grande vacuole dépourvue de RNA et de polysaccharide; ensuite, apparaissent des granules de nature polysaccharidique qui envahissent progressivement l'intérieur de la vacuole, à l'exclusion de sa région axiale, et qui confluent; enfin, cette ébauche subit une élongation et une réduction de son diamètre.

La réalisation de la capsule du spermatozoïde de la Langoustine se déroule donc de façon nettement différente de la formation de la capsule des spermatozoïdes des Pagurides, telles que la décrivent les travaux de Tuzet et Manier ([8]). Pour ces auteurs, celle-ci s'édifierait par fusion de vacuoles préexistant dans le cytoplasme des spermatocytes; nous poursuivons actuellement des recherches comparées sur le plan cytochimique et ultrastructural pour préciser les éventuelles différences existant dans le déroulement de la spermiogenèse des Décapodes.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) F. BLOCH, *Thèse*, Paris, 1935, 97 pages.
([2]) PH. CHEVAILLIER et P. L. MAILLET, *Colloque annuel de la Société française de Microscopie électronique*, Marseille, 1965 (*J. Micr.*, 4, n° 2, p. 128).
([3]) PH. CHEVAILLIER et P. L. MAILLET (sous presse).
([4]) M. J. MOSES, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, n° 1, 1961, p. 222-228.
([5]) M. J. MOSES, *Ibid.*, 10, n° 3, 1961, p. 301-333.
([6]) G. YASUZUMI et coll., *Z. Zellforsch.*, 53, n° 2, 1961, p. 141-158.
([7]) G. YASUZUMI, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 7, n° 1, 1960, p. 73-78.
([8]) O. TUZET et J. F. MANIER, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 86, n°s 2-3, 1961, p. 303-315.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 2, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherche de flavonolosides dans quelques groupes botaniques : le lutéoside, composé nouveau isolé du* Reseda lutea *L.* (*Résédacées*). Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Le kaempféritrin a été isolé de huit Rosacées (*Prunus* et *Amelanchier*), l'isoquercitrin du *Pyrus Aria* et la linarine de trois *Buddleia*. Le lutéoside, hétéroside nouveau du *Reseda lutea*, fournit par hydrolyse acide un méthoxyflavonol, du glucose et du rhamnose; la rhamnodiastase sépare seulement son glucose.

Kaempféritrin (kaempférol-3.7-dirhamnoside). — En 1941, j'ai isolé des feuilles de *Prunus triloba* Lindl. var. *fl. pleno*, un hétéroside qui a été décrit sous le nom provisoire de prunoflavonoloside ([1]). Par la suite, j'ai retrouvé ce même composé chez d'autres Rosacées; feuilles d'*Amelanchier botryapium* DC. et *A. grandiflora* Rehd. ([1]) feuilles et fleurs de *Prunus Nakaii* Léveillé (*P. japonica* Thunb. var. *Nakaii*) ([2]), feuilles de *P. japonica* var. *Thunbergii*, fleurs de *P. j.* var. *fl. albo-pleno*, feuilles et fleurs de *P. salicina* Lindl. ([3]), feuilles de *P. spinosa* L.

L'aglycone et le sucre du prunoflavonoloside n'ayant pas été identifiés, il importait de poursuivre son étude.

Purifié par recristallisation dans l'eau, ce composé se présente en prismes jaune pâle; les solutions se gélifient parfois, donnant ensuite de longues et fines aiguilles. Perte de poids à 100° dans le vide 10 % (soit 3,5 H_2O). F lente 195°, inst. 201°. $[\alpha]_D$(hydraté) — 182° (pyridine, c 0,5 %), — 215° (alcool à 95°). Hydrolyse facile : dans les conditions précisées par C. Charaux ([4]), les flocons d'aglycone apparaissent après 4 mn 35 s. L'aglycone a été identifié au kaempférol : F 293°, concordance du spectre dans l'infrarouge avec celui d'une substance de référence ([5]). Le sucre unique identifié au rhamnose par chromatographie sur papier, a été obtenu à l'état cristallisé : son dosage correspond à la présence de deux molécules. Par ces caractères, le prunoflavonoloside se trouve identifié au kaempféritrin : son spectre dans l'infrarouge concorde avec ceux de deux échantillons authentiques de kaempféritrin, l'un isolé du *Dorycnium rectum* par M. Paris, l'autre du *Celastrus orbiculatus* par M. Shimokoriyama.

Le pouvoir rotatoire très lévogyre du kaempféritrin constitue un élément utile pour sa diagnose; il ne semble pas avoir été mentionné jusqu'à maintenant dans la littérature. Les rendements élevés fournis par les feuilles de *Prunus triloba* (1,1 pour 100 g sec en avril, 0,6 en juillet) permettent d'utiliser cette espèce comme source de kaempféritrin.

A ma connaissance, ce flavonoloside avait déjà été signalé dans onze espèces (feuilles) : six Légumineuses (*Lotus corniculatus*, *Dorycnium rectum*, *Indigofera arrecta*, *Lespedeza cyrtobotrya*, *Desmodium racemosum*, *Lathyrus odoratus*), deux Célastracées (*Celastrus orbiculatus*, *Euonymus verrucosus*),

une Sterculiacée (fleurs de *Guazuma tomentosa*), une Éricacée (*Rhododendron* blanc), une Cucurbitacée (*Trichosanthes cucumeroides*). La famille des Rosacées est donc la sixième dans laquelle on rencontre le kaempféritrin.

Isoquercitrin (quercétol-3-glucoside). — La méthode courante d'extraction des flavonolosides (reprise de l'extrait alcoolique par l'eau, puis agitation à l'éther) ([4]) a été appliquée aux feuilles d'Alisier blanc, *Pyrus Aria* Ehrh. (*Aria nivea* Host.), récoltées en août dans le Puy-de-Dôme. Un composé cristallisé jaune a été obtenu (Rdt 0,33 % sec). F lente 228°, inst. 244°. Essai chronométrique de Charaux 4 mn 30 s. Aglycone identifié au quercétol par sa fusion à 317° et son spectre dans l'infrarouge. Sucre unique identifié au glucose par son osazone et chromatographie sur papier; dosage correspondant à la présence d'une seule molécule. Ces caractères identifient le flavonoloside à l'isoquercitrin, résultat confirmé par la concordance de son spectre dans l'infrarouge avec celui d'un échantillon authentique isolé de l'*Acacia cyanophylla* par M. Paris.

L'isoquercitrin a déjà été rencontré dans une vingtaine de familles. Chez les Rosacées, différents auteurs l'ont isolé ou décelé par chromatographie dans les feuilles de *Malus sylvestris*, *Pyrus communis*, *Sorbus Aucuparia*, *Rubus idæus*, *R. fruticosus*, *Sanguisorba hakusanensis*, *Rosa rugosa*, les roses, les pelures de pommes et les fruits de *Prunus Armeniaca* et *P. salicina*.

Linarine (acacétine-7-rutinoside). — En 1933, Hsieh-Yü a isolé du *Buddleia variabilis* Hemsl. var. *grandiflora* (Loganiacées) un hétéroside qu'il a décrit sous le nom de buddléoflavonoloside ([6]); celui-ci fut reconnu plus tard identique à la linarine des *Linaria* (W. Baker, R. Hemming et W. D. Ollis, 1951). Les fleurs de *Buddleia asiatica* Lour. en ont également fourni (R. C. Sharma, A. Zaman et A. R. Kidwai, 1963).

J'ai recherché ce composé dans six autres espèces de *Buddleia*, par épuisement du matériel sec par l'acétone (Soxhlet); la linarine cristallise dans la liqueur acétonique. Identification par son point de fusion 274-276° et son spectre dans l'infrarouge.

La linarine a été isolée des feuilles de *B. albiflora* Hemsl. (Rdt 1,6 % en juillet), *B. cordata* H., B. et Pl. (1 % en octobre), *B. stenostachya* Rehd. et Wils. Elle n'a pas été obtenue à partir de *B. Farreri* Balf. et Smith, *B. nivea* Duthie et *B. alternifolia* Maxim. Cette dernière espèce, très différente des autres, a fourni une petite quantité d'un flavonoïde non identifié, F 290-300°.

Lutéoloside (lutéoline-7-glucoside). — En 1955, R. Paris a isolé du *Reseda Luteola* L. un hétéroside qu'il a décrit sous le nom de lutéoloside ([7]). Ayant également examiné cette plante, j'ajouterai seulement aux résultats de M. Paris quelques remarques sur la répartition et l'hydrolyse du lutéoloside ([8]).

La méthode courante d'extraction a été appliquée séparément aux feuilles radicales et caulinaires, aux fleurs et aux fruits. Le précipité brut total de flavonoïdes atteint 6 à 9 % sec avec les fleurs, 1,5 à 2,8 % avec les feuilles, 2 % avec les fruits. Ces différences sont en accord avec la répartition des flavonoïdes établie par A. Goris et coll. à l'aide de la réaction de la cyanidine et de la chromatographie sur papier ([9]).

Le lutéoloside brut est partiellement cristallisé, parfois amorphe (fruits), toujours plus coloré et plus difficile à purifier s'il provient des feuilles (mélange de plusieurs hétérosides). Sa recristallisation est effectuée dans 25 parties d'acide acétique au 1/2 ou mieux dans 15 à 20 parties d'alcool à 40°; dans le cas des fleurs, elle fournit 45 à 60 % de lutéoloside pur. Les fleurs de *Reseda Luteola* constituent donc un matériel de choix pour l'obtention de cet hétéroside qui existe aussi, mais en quantités plus faibles, dans diverses autres plantes moins courantes.

Les fleurs renferment également de la lutéoline à l'état libre : celle-ci a été extraite par le carbonate de sodium (Rdt 1,05 %). Le lutéoloside et la lutéoline ont pu être isolés avec des rendements comparables par un épuisement à froid du matériel sec ou un épuisement à chaud du matériel frais, ce qui élimine la possibilité de leur origine par une hydrolyse due à la chaleur ou à la dessiccation. Ils existent donc réellement à l'état libre dans la plante.

Chauffé à 100° dans le vide, le lutéoloside perd 7,7 % de son poids, soit 2 H_2O. Son hydrolyse acide est difficile : dans 200 parties de H_2SO_4 à 5 %, la dissolution n'est totale qu'après 1 h d'ébullition; l'aglycone apparaît 10 mn plus tard; le dédoublement est pratiquement achevé en 3 ou 4 h. Le lutéoloside est également hydrolysable par l'émulsine (réaction terminée en 15 jours) et par la rhamnodiastase des graines de *Rhamnus utilis* (réaction lente, encore incomplète après trois semaines). Une action limitée de la rhamnodiastase sur le lutéoloside brut rend plus facile la purification de la fraction non hydrolysée, ce qui résulte sans doute d'une attaque plus rapide des impuretés hétérosidiques accompagnant le lutéoloside.

Lutéoside. — La même méthode d'extraction appliquée à une espèce voisine, le *Reseda lutea* L., a permis d'obtenir un flavonoloside que je crois nouveau et pour lequel je propose le nom de *lutéoside*. Les fleurs en ont fourni de 1,2 à 1,7 % sec (brut cristallisé déjà presque pur), les feuilles de zéro à 0,8 % (produit plus coloré, plus difficile à purifier, mélange probable d'hétérosides); aucune cristallisation n'a été obtenue avec les fruits verts. La réaction de la cyanidine justifie ces résultats : intense avec les fleurs et les feuilles, elle est faible avec les fruits et les tiges.

Le lutéoside est recristallisé dans 50 parties d'alcool à 60° ou 80 parties d'eau (Rdt 72 % après concentration des eaux mères). Il se présente en petits prismes jaunes, perdant 10 % de leur poids à 100° dans le vide

(soit environ 4 H_2O). F lente 224°, inst. 234°. $[\alpha]_D$(hydraté) —104° (pyridine, c 0,5 %). Son hydrolyse acide est facile : dans 100 parties de H_2SO_4 à 3,5 %, la dissolution est totale dès le début de l'ébullition et l'aglycone apparaît après quelques minutes; le dédoublement est achevé en moins d'une heure. Le lutéoside anhydre fournit environ 50 % de son poids d'aglycone et 55 % de sucre réducteur.

L'aglycone est purifié par dissolution dans 200 parties d'alcool à 90° puis addition d'eau ou dans 15 à 20 parties d'alcool benzylique et addition d'alcool à 90° (Rdt 53 %). Prismes jaunes, anhydres, F 306°, sublimables, donnant les réactions générales des flavonoïdes : coloration jaune avec la soude, verte avec le perchlorure de fer. La forte fluorescence jaune verdâtre provoquée par le chlorure d'aluminium et la coloration rouge intense obtenue avec le magnésium et l'acide chlorhydrique montrent qu'il s'agit d'un flavonol, non d'une flavone. Le dosage de méthoxyle indique la présence d'un seul OCH_3. Cet aglycone pourrait être un méthylquercétol tel que l'isorhamnétol. Il n'a pas été trouvé à l'état libre dans les fleurs.

Le pouvoir rotatoire de la solution de sucres correspond au mélange équimoléculaire de glucose et rhamnose, résultat confirmé par chromatographie sur papier. Ainsi, l'hétéroside du *Reseda lutea* est un rhamnoglucoside d'un méthoxyflavonol.

L'émulsine ne dédouble pas le lutéoside. La rhamnodiastase ne sépare pas de biose (les deux sucres ne sont donc pas sous forme de rutinose); elle détache seulement le glucose (obtenu à l'état cristallisé), laissant un rhamnoside cristallisé jaune, peu soluble dans l'eau. Son hydrolyse en méthoxyflavonol et rhamnose est difficile : elle a été réalisée par 10 heures d'ébullition avec H_2SO_4 à 10 %, en présence d'alcool pour le dissoudre. L'étude de ces composés est en cours.

Par la même occasion, le *Reseda alba* L. a été examiné : jusqu'à maintenant, ses fleurs et feuilles n'ont pas fourni de flavonoloside (réaction de la cyanidine faiblement positive).

(1) V. Plouvier, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Paris, 1941, p. 90 et 164.
(2) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 659.
(3) V. Plouvier, *Thèse Doct. Pharmacie*, Paris, 1945, p. 54 et 59.
(4) C. Charaux, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 6, 1924, p. 641.
(5) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).
(6) Hsieh-Yü, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 15, 1933, p. 482.
(7) R. Paris, *Ann. pharm. franç.*, 13, 1955, p. 485.
(8) Travaux effectués en 1938, non publiés.
(9) A. Goris, A. Dubreuil et R. Moniez, *Ann. pharm. franç.*, 19, 1961, p. 648.

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e.)

BIOCHIMIE. — *Action enzymatique de la rate de Rat sur le phosphatidylglycérol.* Note (*) de Mme **Marthe Paysant**, M. **Charles Soler**, Mme **Régine Wald** et M. **Jacques Polonovski**, présentée par M. Jean Roche.

Après l'incubation de l'homogénat de rate de Rat avec du phosphatidylglycérol, on identifie la présence du lysophosphatidylglycérol et du glycérylphosphorylglycérol. Le lysophosphatidylglycérol séparé se comporte en chromatographie sur couche mince comme celui obtenu par action du venin de serpent sur du phosphatidylglycérol. Le glycérylphosphoryl-

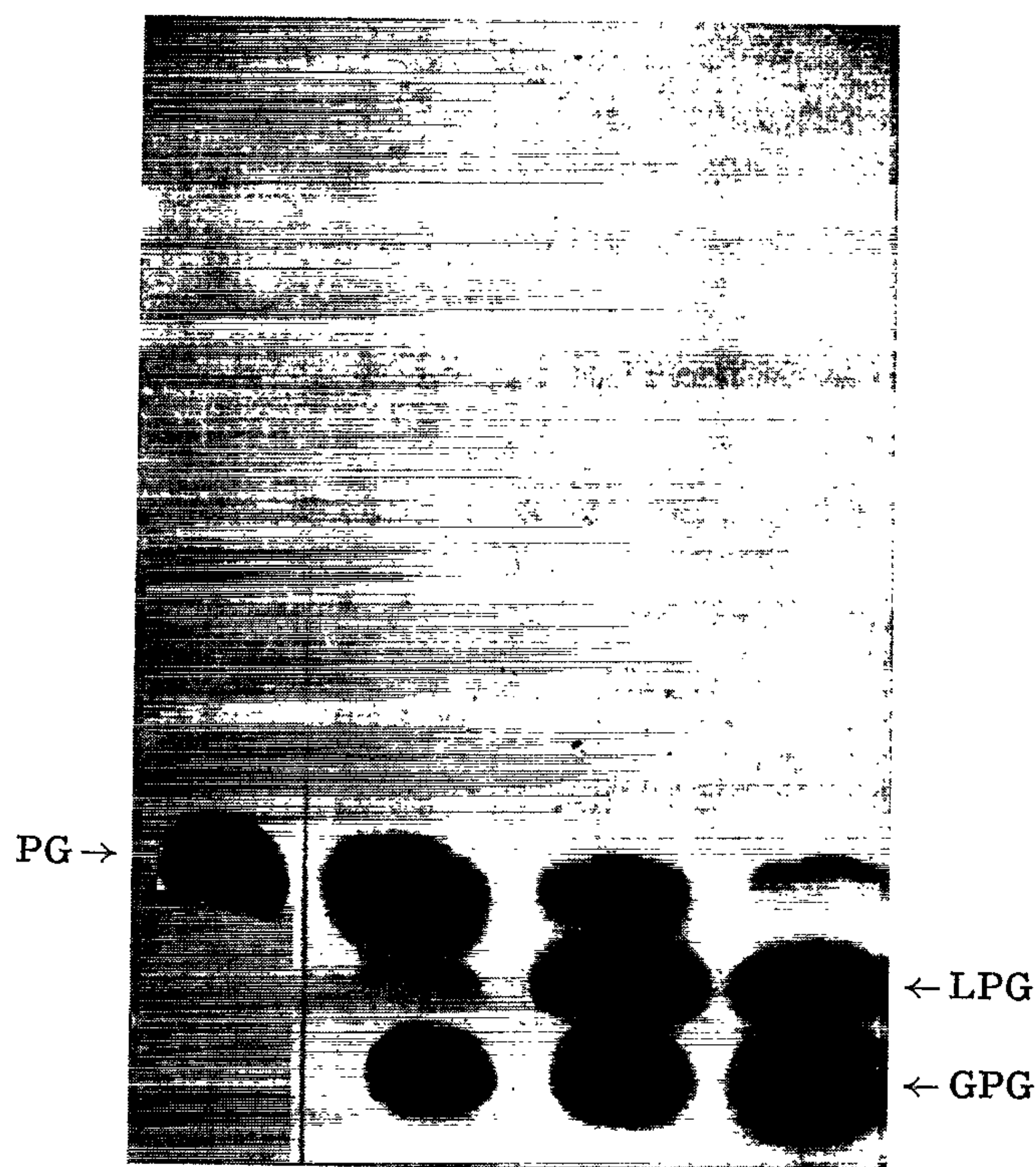


Fig. 1.

Chromatographie en couche mince sur gel de silice dans la phase solvante chloroforme-méthanol-eau (65/25/4). Durée de migration 1 h. Durée de l'exposition de l'autoradiogramme 36 h.

La radioactivité des taches de phosphatidylglycérol (PG) diminue avec l'augmentation du temps d'incubation, celles du lysophosphatidylglycérol LPG et du glycérylphosphorylglycérol GPG augmentent.

glycérol isolé est semblable au produit d'hydrolyse alcaline ménagée du phosphatidylglycérol.

Le phosphatidylglycérol ^{32}P a été préparé à partir de *Staphylococcus aureus* cultivé en présence de phosphate radioactif.

L'extrait lipidique peut être fractionné par chromatographie sur couche mince; le phosphatidylglycérol est élué dans un mélange de chloroforme-

méthanol (1/1). On obtient une préparation plus rapide en traitant l'extrait lipidique selon la méthode de Folch-Pi : le phosphatidylglycérol se trouve partiellement entraîné dans la phase aqueuse.

La solution aqueuse de phosphatidylglycérol est mise en contact avec l'extrait splénique tamponné (homogénat de rate de Rat). Les produits d'hydrolyse (lysophosphatidylglycérol et glycérylphosphorylglycérol) sont analysés par chromatographie en couche mince d'acide silicique (et autoradiographie (*fig.* 1)) et par comptage de radioactivité. L'identification de ces produits a été effectuée par comparaison avec des échantillons témoins (glycérylphosphorylglycérol synthétique [1] et lysophosphatidylglycérol obtenu par action du venin de Naja sur le phosphatidylglycérol).

Les pourcentages du lysophosphatidylglycérol formé par rapport au phosphatidylglycérol du départ sont très variables, suivant le tampon utilisé et le pH du milieu.

TABLEAU I.

Incubations du phosphatidylglycérol ^{32}P *en présence de l'homogénat de* 25 mg *de rate.*

Durée de l'opération : 10 mn.

Tampon pH 7,0.	$\frac{LPG}{PG} \times 100$.
Phosphate (0,01 M)	8
Tris (0,1 M)	30
Phosphate 0,01 M + tris (0,1 M)	28

Les quantités du lysophosphatidylglycérol formé sont importantes lorsque l'incubation a lieu en présence du Tris (environ 30 %) et faibles en présence du tampon phosphate (8 % de la radioactivité). Cette dernière valeur ne change pas d'une façon significative lorsqu'on

TABLEAU II.

Incubations du phosphatidylglycérol ^{32}P *en présence de l'homogénat de* 25 mg *de rate à différents pH.*

Durée : 10 mn.

Tampons.	pH.	$\frac{LPG}{PG} \times 100$.
Phosphate	5,7	6
	7,0	8
	7,4	12
	8,0	3
Phosphate-citrate	4,0	2
	5,5	5
	7,0	17
Tris	6,0	12
	6,5	15
	7,0	25
	7,5	34
	8,0	12

ajoute au tampon phosphate des ions Mg^{++} ou Ca^{++} ou au contraire du versène. Par ailleurs nous constatons que le phosphate n'est pas inhibiteur de la réaction puisque son addition au tampon Tris ne change pas le taux du lysophosphatidylglycérol formé (28 % contre 30).

Le pH optimal de la réaction est situé entre 7,0 et 7,5 quel que soit le tampon utilisé. Les quantités du lysophosphatidylglycérol formé, à tous les pH utilisés, sont nettement supérieures lorsque l'incubation a lieu en présence du tampon Tris (Tableau II).

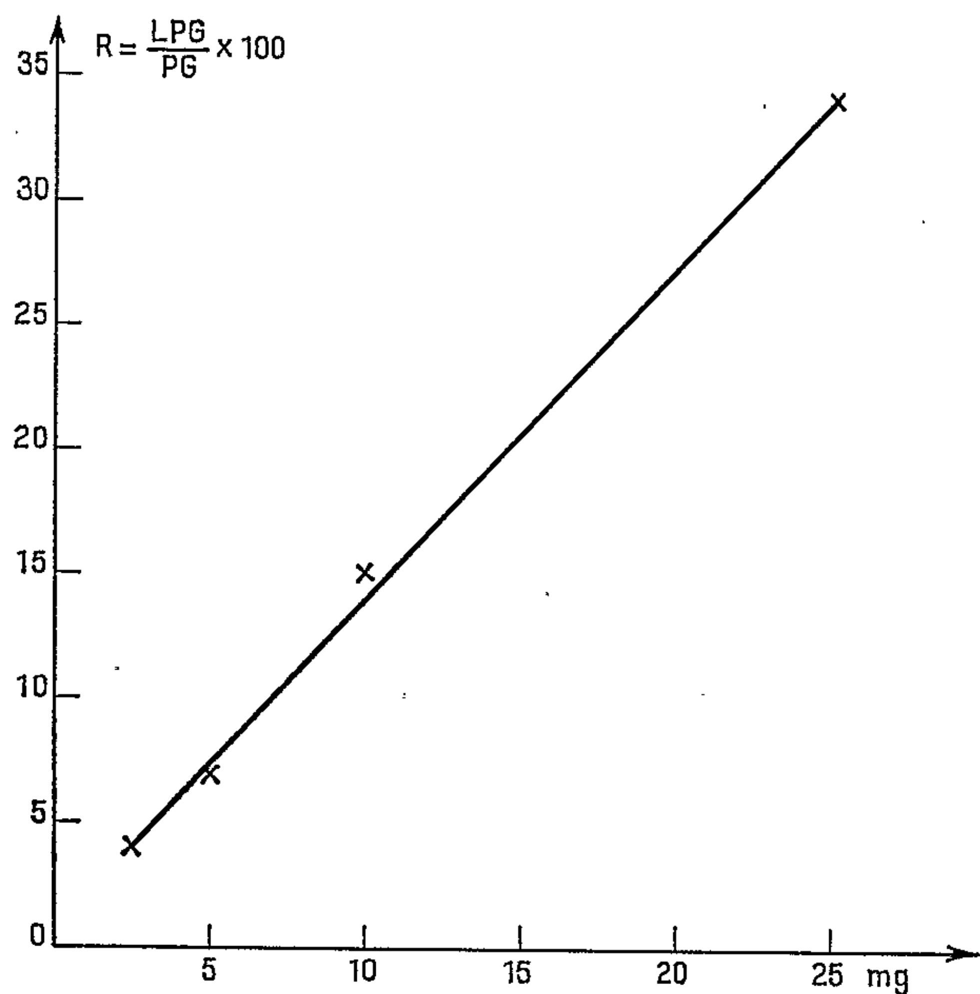


Fig. 2. — Dégradation du phosphatidylglycérol en fonction de la concentration en homogénat de rate. Incubation de 2,5, 5, 10 et 25 mg d'homogénat de rate en présence du tampon Tris pH 7,4. Durée 10 mn. Les quantités du substrat utilisé sont constantes.

L'influence particulière du Tris sur la réaction nous a incités à employer d'autres composés à fonction alcool seul ou alcool et fonction azotée.

TABLEAU III.

Incubations du phosphatidylglycérol ^{32}P *en présence de l'homogénat de* 25 mg *de rate.*

Durée : 10 mn.

Milieu d'incubation.	$\frac{LPG}{PG} \times 100.$
Phosphate	5
» + éthanol	5
» + méthanol	4
» + choline	31

Il est évident que la présence de choline (fonction alcool et ammonium quaternaire) dans le milieu d'incubation a la même influence que le Tris. Au contraire, l'addition de l'éthanol ou du méthanol au tampon phosphate ne change pas le taux du lysophosphatidylglycérol formé. Il semble donc que la fonction basique de la choline ainsi que celle du Tris jouent un rôle particulier dans la réaction enzymatique étudiée.

L'action enzymatique, entre 2,5 et 25 mg de la rate est grossièrement proportionnelle à la masse de rate traitée (*fig.* 2). Au-delà de 25 mg l'augmentation du lysophosphatidylglycérol formé n'est plus proportionnelle à la quantité de rate employée. Après centrifugation différentielle des particules subcellulaires de l'homogénat, on retrouve l'activité enzymatique dans la fraction soluble (surnageant cellulaire).

L'activité enzymatique de la rate a été comparée avec celle des autres tissus de Rat : on constate la dégradation rapide du phosphatidylglycérol en lysophosphatidylglycérol par le poumon (37 %), une action moindre des cœur, intestin et rein (15 à 16 %) et une activité enzymatique très faible du foie (7 %).

TABLEAU IV.

Comparaison d'activité enzymatique des différents tissus de Rat sur du phosphatidylglycérol ^{32}P.

Incubation de 10 mn avec l'homogénat de 25 mg de tissu.

Tissu.	$\frac{LPG}{PG} \times 100$.
Rate	34
Poumon	37
Cœur	16
Intestin	16
Rein	15
Foie	7

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) Le glycérylphosphorylglycérol a été préparé par MM. Vives et Mathis.

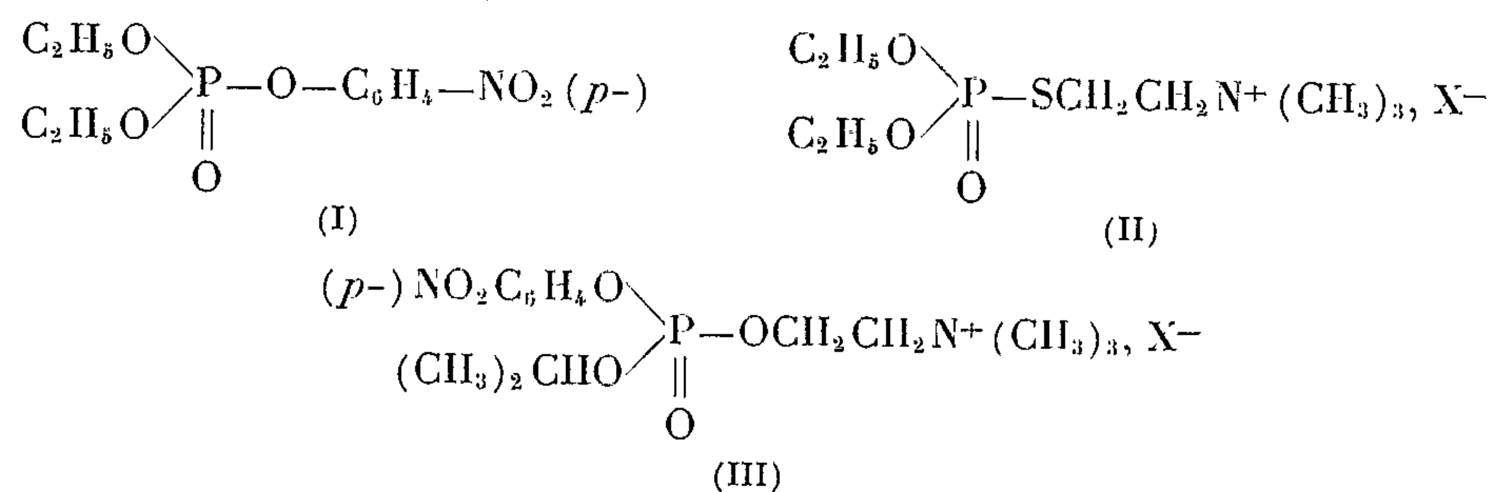
(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Paris, C. H. U. Saint-Antoine*, 27, *rue Chaligny, Paris*, 12e.)

PHARMACOLOGIE. — *Nouveau dérivé trisubstitué de l'acide orthophosphorique doué de puissantes propriétés anticholinestérasiques.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol**, **Pierre Chabrier**, **Thuong Nguyen Thanh** et **Georges Cheymol**, présentée par M. Léon Binet.

L'activité anticholinestérasique du phosphate de diéthyl *p*-nitrophényl (I) [mintacol [1]] est bien connue.

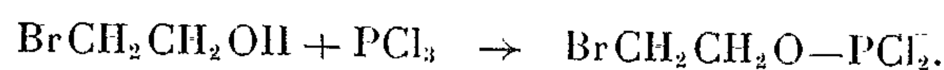
Plus récemment, Koelle et Steiner montrèrent que l'ester amino-alcoylé (II) dénommé « phospholine », possédait également une activité anticholinestérasique très puissante.

Il paraissait tentant de rassembler dans une même molécule (III) le « groupement » semblant, dans chacune de ces molécules (I) et (II), en grande partie responsable des activités pharmacodynamiques observées, notamment de l'action myotique.

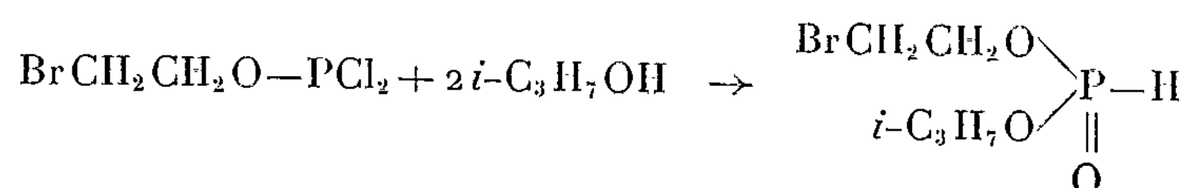


La synthèse du bromure de (*p*-nitrophényl, isopropyl-phosphoryl-choline) (III) a pu être réalisé en cinq étapes à la suite des réactions schématisées par les équations suivantes :

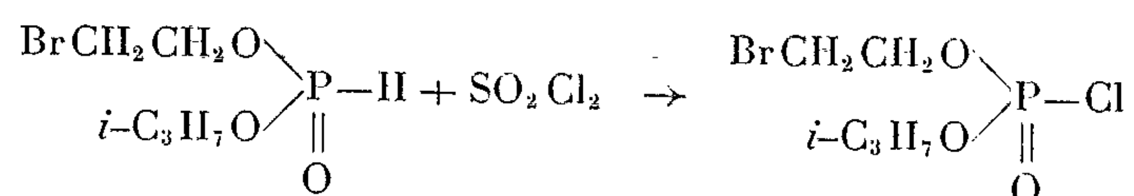
1. β-*brométhyl-dichloro-phosphite* :



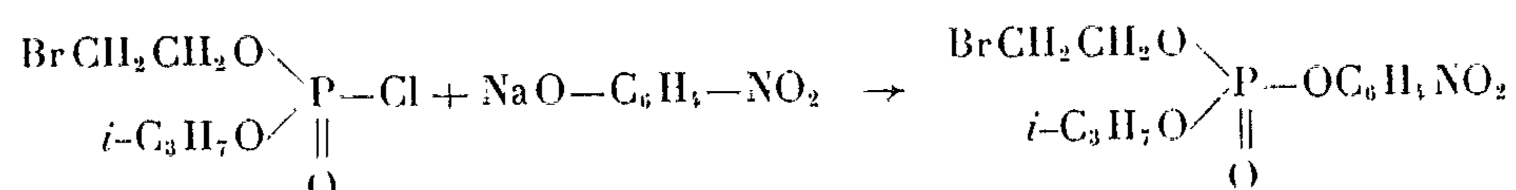
2. β-*brométhyl-isopropyl-phosphonate* :



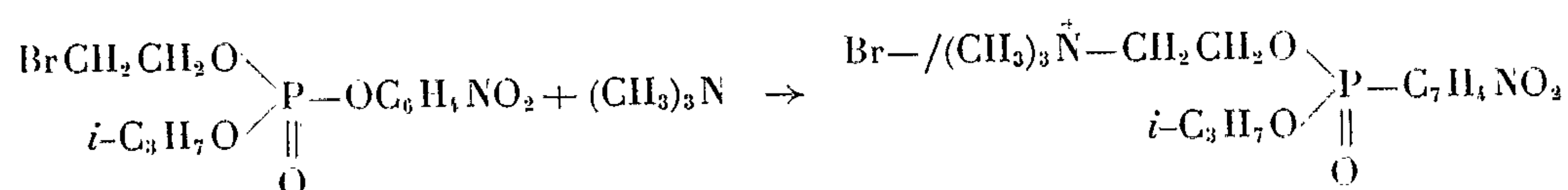
3. β-*brométhyl-isopropyl-chlorophosphate* :



4. *β-brométhyl-isopropyl-p-nitrophényl-phosphate* :



5. *Bromure de (p-nitrophényl-isopropyl-phosphorylcholine)* :



Le bromure de (*p*-nitrophényl-isopropyl-phosphorylcholine) fond à 130°. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acétone, l'éther, le benzène. Il a reçu la numérotation conventionnelle : 8203 H. C.

ÉTUDE PHARMACOLOGIQUE. — Le tableau suivant présente, comparativement à celles du mintacol, quelques propriétés pharmacologiques de ce composé (8203 H. C.).

		Cholinestérases DI_{50} (µg/ml).		
		Vraies. Méthode de Warburg	Pseudo. — Méthode de Michel.	
Composé.	Toxicité DL_{50} i/v souris (µg/kg).	Cerveau de Cobaye.	Sérum cheval.	Sérum humain.
8203 H. C.	225	0,035	0,0017	0,06
Mintacol (¹) (*)........	650	0,65	–	–

(*) Dans les mêmes conditions la DI_{50} du salicylate d'ésérine est de 1 à 0,17.

Pression artérielle (déterminée sur le chien chloralosé). — Le 8203 H. C. a peu d'action sur la pression. Il sensibilise considérablement (même au 1/100 de la DL_{50} Souris i/v) les vaisseaux aux effets de l'acétylcholine.

Intestin in situ. — Le 8203 H. C. a une action propre considérable sur le tonus et le péristaltisme, encore augmenté si possible après addition d'acétylcholine.

Dans ces conditions expérimentales, le sulfométhylate de pralidoxime [contrathion (¹)] paraît dépourvu d'effet antagoniste vis-à-vis du 8203 H. C. même à doses fortes et répétées.

Intestin isolé de Cobaye. — Le 8203 H. C. a une action propre considérable et prolongée sur le tonus ainsi que sur le péristaltisme (0,1 à 1 µg pour un bain de 20 ml) rendant le fragment d'intestin impropre à tout essai par l'acétylcholine.

A doses plus faibles, il augmente considérablement les effets contracturants de l'acétylcholine.

Là encore, le sulfométhylate de pralidoxime n'a pas d'effet antagoniste.

Action myotique. — Elle a été étudiée comparativement à celle du phosphate de diéthyl-*p*-nitrophényl [mintacol ([1])].

Le diamètre pupillaire a été mesuré chez le Lapin à intervalles réguliers, un œil servant de témoin, l'autre recevant la solution aqueuse du produit en instillation. Trois dilutions ont été utilisées (1 pour 12 000; 1 pour 25 000; 1 pour 48 000).

L'effet myotique maximal et la cinétique d'action ont été suivis.

La confrontation et l'analyse statistique des résultats portant sur différents lots expérimentaux, permettent de tirer les deux conclusions suivantes :

— l'action myotique maximale est du même ordre de grandeur pour les deux produits;

— les courbes cinétiques des effets des deux produits sont très comparables. Toutefois, celle du 8203 H. C. présente son maximum avec un certain décalage, mais a une durée plus prolongée.

Ce produit (8203 H. C.) possède des propriétés anticholinestérasiques extrêmement puissantes. En dehors des autres applications thérapeutiques correspondant à ce pouvoir anticholinestérasique, son pouvoir myotique le classe parmi les substances les plus actives actuellement connues avec, en plus, une hydrosolubilité très favorable à son emploi en ophtalmologie.

D'autre part, c'est un sel d'ammonium quaternaire, ce qui peut l'empêcher d'atteindre les centres nerveux supérieurs évitant ainsi certaines complications dangereuses.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) On constate l'activité considérable du 8203 H. C. par rapport au mintacol et à l'ésérine.

(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris* et *C. N. R. S.*, 21, *rue de l'École-de-Médecine, Paris,* 6e.)

PATHOLOGIE CELLULAIRE. — *Effets de la lysine-vasopressine sur la teneur en acides nucléiques de tissus cancéreux* in vitro. Note de M. **Elie Bernard-Weil**, Mme **Colette Piette**, MM. **Léon Olivier** et **Maurice Piette**, présentée par M. Robert Courrier.

Des fragments de tissus cancéreux (cancers humains de divers types prélevés chirurgicalement) en survie pendant 24 h dans du liquide d'Eagle ont, sous l'action de 2 mU/ml de lysine-vasopressine, une teneur en RNA plus élevée que des tissus témoins incubés dans les mêmes conditions.

L'étude du comportement des tumeurs malignes en survie sous l'action de la lysine-vasopressine (L. V.) nous a été suggérée par des données biologiques recueillies chez l'Homme [(1), (2)] et qui montrent le rôle joué par cette neuro-hormone au cours de certaines manifestations évolutives de la maladie cancéreuse. Par ailleurs, une expérimentation nous avait déjà montré que la L. V. était effectivement douée d'une action métabolique cellulaire puisqu'elle permettait à des coupes de cerveau de cobaye *in vitro* de conserver un taux de potassium cellulaire plus élevé que celui des tissus témoins (3). Ce phénomène contrastait avec la fuite potassique signalée sous l'action de la cortisone (4), en même temps que baisse le taux de l'acide ribonucléique (RNA) (5). Ces notions nous ont conduits à étudier les différences de concentration en acides nucléiques dans des tissus cancéreux en survie sous l'effet de la L. V. ou de solutions témoins.

Technique. — Des fragments tumoraux sont prélevés au cours d'une intervention chirurgicale ou neurochirurgicale. Ont été étudiés une métastase d'épithélioma du sein, une métastase d'épithélioma rénal, un lymphosarcome, trois glioblastomes du cerveau. Les tissus prélevés sont immédiatement divisés en parcelles de 1 à 1,5 mm de côté et répartis aseptiquement dans des fioles de Kjedahl, placées dans un bain-marie à 37° et contenant 50 ml de liquide d'Eagle (6) modifié par Paul (7) et dans lequel on réalise un barbotage d'air filtré. La moitié des fioles contiennent de la L. V. Sandoz à la dose de 2 mU/ml, les autres le solvant de l'hormone (solution chauffée à 120° pendant 2 h). Au bout de 24 h, les parcelles sont prélevées en vue du dosage des acides nucléiques (RNA et DNA) sur les extraits secs délipidés, selon la méthode de Ogur et Rosen modifiée par Steinert (8) et adaptée par Reinberg et Stolkowski (9) : hydrolyse et extraction par l'acide perchlorique dilué, puis évaluation spectrophotométrique à 260 mμ.

Un contrôle histologique de fragments supplémentaires a été fait au cours de chaque expérience pour vérifier qu'il y avait une bonne conservation cellulaire après 24 h de survie.

Résultats :

	Tumeur + L.V.	Tumeur + Solvant.
RNA (μg/mg extrait sec délipidé)........	21,5 ± 1,3 (48)	17,4 ± 1,4 (48)
DNA (μg/mg extrait sec délipidé)........	38,6 ± 2,2 (48)	33,5 ± 2,7 (48)

(moyenne ± erreur-standard)

48 mesures de DNA et de RNA ont été effectuées dans chacune de ces deux séries (correspondant à six tumeurs malignes humaines différentes). Le taux de RNA est statistiquement plus élevé dans les fragments qui ont été en contact avec la L. V. ($p < 0{,}05$ et voisin de 0,025). Le taux de DNA est également plus élevé, mais la différence n'est pas significative.

Commentaires. — Sous l'effet de la L. V., on remarque que des tissus cancéreux en survie ont un taux plus élevé en RNA que les mêmes tissus incubés dans un milieu témoin. Si la dose employée paraît supérieure aux doses physiologiques, il faut tenir compte du fait qu'elle n'a pas été renouvelée pendant les 24 h que durait l'expérience.

Une contre-expérience, utilisant de la L. V. incubée avec du thioglycollate du type de celle que nous avions faite pour démontrer la responsabilité précise de cette neuro-hormone dans le transport de l'ion potassium ([3]), aurait donné lieu ici à controverse étant donné l'absence de certitude concernant la persistance de la réduction du pont disulfure pendant toute la durée et dans les conditions de l'incubation.

D'après les résultats de cette expérimentation, le polypeptide considéré pourrait donc intervenir dans la régulation du métabolisme de la cellule cancéreuse, comme nous avions montré avec les dosages de la kalicytie qu'il agissait sur la teneur en ion potassium de la cellule normale ([3]). Cette conclusion corrobore des résultats montrant que la « clearance » de l'eau libre se trouve généralement abaissée chez des malades cancéreux ([1]). Il convient donc de retenir, dans le cadre des relations hôte-tumeur, la possibilité d'une participation de la sécrétion de l'hormone antidiurétique : même si elle ne joue pas par elle-même un rôle déclenchant dans la génèse du processus, il n'est pas exclu qu'elle puisse exercer une action favorisante dans son développement.

([1]) E. Bernard-Weil, *Ann. Endocrinol.*, 1965 (sous presse).
([2]) E. Bernard-Weil et M. David, *Pathol. Biol.*, 12, 1964, p. 566.
([3]) E. Bernard-Weil, C. Piette, M. David et J. Decourt, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3185.
([4]) J. Stolkowski et A. Reinberg, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 151.
([5]) A. Reinberg et J. Stolkowski, *Ann. Endocrinol.*, 22, 1961, p. 481.
([6]) H. Eagle, *Science*, 130, 1959, p. 432.
([7]) J. Paul, *Cell and tissue culture*, E. et S. Livingstone Ltd., Edinburgh and London, 1965.
([8]) M. Steinert, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 549.

(*Clinique Médicale, Clinique Neurochirurgicale et Laboratoire de Biochimie de l'hôpital de la Pitié, 83, boulevard de l'Hôpital, Paris 13e.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 27 OCTOBRE 1965

PRESIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

M. **MSTISLAV KELDYCH**, Président de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. suivi de MM. **MARAÏR SISSAKIAN**, Secrétaire général de cette Académie, **NICOLAÏ BOGOLIOUBOV**, Directeur du Centre de Recherches nucléaires de Doubna, **OLEG REOUTOV**, Secrétaire de la Section de Chimie générale et technique et **KAZANSKY**, Conseiller de l'Ambassade de l'U. R. S. S. à Paris sont introduits en séance; MM. **ANDRÉ MARÉCHAL**, délégué général à la recherche scientifique et technique auprès du premier Ministre et M. **TOUSSAINT** représentant de M. Yvon Bourges, Secrétaire d'État chargé de la Recherche scientifique et des questions atomiques et spatiales les accompagnent.

M. le **PRÉSIDENT** leur souhaite la bienvenue :

C'est un honneur pour le Président de l'Académie des Sciences de l'Institut de France de recevoir aujourd'hui le Président de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.

Je ne saurais oublier l'accueil réservé en 1945 à la délégation française lors de la célébration du 220e anniversaire de la fondation de l'Académie des Sciences russe : la chaleur des sentiments exprimés, l'intérêt des visites scientifiques qui nous y avaient été préparées, ont contribué largement à renforcer les sentiments d'admiration pour votre science qui atteint aujourd'hui, un des plus hauts degrés de développement.

La conquête de l'espace, que vous semblez accomplir avec tant d'aisance, est le fruit d'un travail d'équipe au sein de laquelle les mathématiciens que vous représentez ont joué certainement un rôle important.

Permettez-moi donc de les féliciter en votre personne, Professeur Mstislav, Vsevolodovich Keldych, vous, spécialiste de l'aérodynamique et de la théorie des fonctions de variables complexes. De l'ensemble des travaux d'analyses que vous avez effectués s'est dégagé, entre autres, la théorie spectrale des opérateurs linéaires qui est bien connue.

Nous sommes heureux, Professeur Keldych, de vous demander de participer aujourd'hui à l'une de nos séances hebdomadaires; celle-ci restera marquée par votre présence, ce dont nous vous remercions très vivement.

M. le Président KELDYCH s'exprime en ces termes :

MONSIEUR LE PRÉSIDENT, MESSIEURS,

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance et celle de mes collègues, pour la possibilité qui nous est offerte d'assister à une séance de votre Académie des Sciences. C'est pour nous un grand honneur.

Les savants soviétiques apprécient hautement les relations qui se sont établies entre la science française et la nôtre depuis longtemps — en fait, depuis plus de deux siècles et demi — et ils connaissent fort bien le rôle de premier plan que votre Académie joue dans le développement de la science mondiale.

Permettez-moi, Monsieur le Président, de dire quelques mots sur l'Académie des Sciences de l'Union Soviétique.

Notre Académie, créée sur l'initiative de Pierre Le Grand en 1724, a été le premier centre scientifique de la Russie. Il m'est agréable de signaler que cette initiative de Pierre le Grand n'est pas sans rapport avec la visite qu'il a rendue, en 1717, en France, à l'Académie des Sciences qui avait tenu, à cette occasion, une séance spéciale et lui avait fait les honneurs de son exposition de travaux expérimentaux, notamment dans le domaine de la chimie.

Quand l'Académie des Sciences de Pétersbourg a été créée, plusieurs savants français en ont été élus membres et ont participé à l'organisation de ses travaux. Dès cette époque, les relations entre les savants de nos deux pays ont pris un caractère traditionnel.

Dans le développement de notre Académie, et de toute la science en Russie, notre grand compatriote Lomonossov a joué un rôle de premier plan. C'était l'un des plus éminents encyclopédistes de son temps, et il a été l'instigateur de la création de la première université russe.

Notre Académie des Sciences, qui groupe nos savants les plus en vue, a toujours accordé une très grande attention au développement de la vie scientifique du pays. Son rôle est devenu encore plus important après la Révolution d'octobre, qui a marqué dans le pays le début d'un intense effort de développement économique et culturel. En même temps, l'organisation des travaux de l'Académie a été complètement modifiée. Auprès de l'Académie, ont été constitué une série de commissions chargées d'étudier le potentiel de productions du pays et de formuler des recommandations en vue de sa mise en valeur, et l'on a commencé à créer des instituts scientifiques et des laboratoires orientés vers la recherche fondamentale dans les domaines des sciences exactes et naturelles et des sciences humaines.

A l'heure actuelle, l'Académie des Sciences de l'Union Soviétique compte 160 Membres titulaires et environ 350 Membres Correspondants, qui prennent aussi une part active à ses travaux. L'Académie des Sciences

groupe plus de 100 Instituts scientifiques, avec un effectif de plus de 50 000 travailleurs scientifiques ou techniques.

Les instituts de l'Académie représentent toutes les grandes orientations des sciences exactes et naturelles et des sciences humaines.

Notre Académie participe activement aux recherches cosmiques, à l'élaboration de la base scientifique de l'utilisation pacifique de l'énergie nucléaire, à l'utilisation des méthodes mathématiques et des techniques de calcul électronique pour l'économie et la direction de l'industrie, et des nombreuses autres réalisations techniques modernes liées au progrès les plus récents de la science.

La recherche fondamentale se pratique aussi dans les universités et les instituts qui dépendent des 14 Académies des Sciences des Républiques qui font partie de l'Union (Ukraine, Arménie, Ouzbekistan, Lettonie, etc.). Dans ces Républiques, l'organisation des Académies des Sciences est analogue à celle de l'Académie de Moscou.

Les Membres de l'Académie sont élus au scrutin secret par l'Académie réunie en séance plénière, sur la recommandation des sections. Le présidium de l'Académie des Sciences et les Directeurs des Instituts sont aussi élus par l'Académie, en séance plénière, pour quatre ans. L'Académie des Sciences a le droit d'élire des membres aux sièges vacants, et aussi de créer de nouveaux sièges, avec l'autorisation du Gouvernement, compte tenu du développement scientifique.

L'Académie possède la plus grande maison d'édition scientifique du pays et publie plus de 100 revues scientifiques et un grand nombre d'autres publications spécialisées.

A mesure que s'accroît le rôle de la science, le réseau d'institution scientifique de l'Académie s'élargit sans cesse dans les différentes régions de notre vaste pays. C'est ainsi que, au cours des sept dernières années, l'Académie a créé une section sibérienne avec un grand centre scientifique à Novosibirsk qui regroupe de nombreux instituts. L'Académie des Sciences de l'Union Soviétique a pour mission d'organiser et de développer toutes les recherches du pays en matière de sciences exactes et naturelles et des sciences humaines. En outre, le gouvernement l'a chargée de lui présenter des propositions concernant l'application des principales réalisations scientifiques au développement national.

Les questions relatives à l'organisation du développement scientifique sont réglées par le Présidium de l'Académie, qui est responsable devant l'assemblée générale des membres de l'Académie. Celle-ci comprend trois divisions : 1. physique et mathématiques; 2. chimie et biologie; 3. sciences humaines; chacune de ces sections est dirigée par un vice-président et se compose de plusieurs sections correspondant aux diverses disciplines. Le Présidium de l'Académie se compose du Président, des vice-présidents, du secrétaire scientifique principal et des secrétaires des différentes divisions.

Il existe également en Union Soviétique une Académie de Médecine, une Académie des Sciences agricoles et une Académie de Pédagogie, chacune ayant ses propres instituts de recherches.

La recherche appliquée est très développée dans les organismes d'état et dans l'industrie.

L'Académie des Sciences de l'Union Soviétique organise de nombreux congrès et colloques dans notre pays, et prend part à l'organisation de congrès scientifiques internationaux et à l'élaboration de programmes et projets internationaux. Elle participe à plus de 110 associations scientifiques internationales.

Des hommes de science de nombreux pays sont élus membres étrangers de l'Académie des Sciences de l'Union Soviétique. Depuis qu'elle existe, notre Académie a compté parmi ses membres, près de 250 savants français.

Monsieur le Président, nous attachons le plus grand prix aux traditions historiques, d'amitié et de coopération entre les savants de nos pays. Permettez-moi de vous remercier une fois encore de nous avoir invités à assister à une séance de votre Académie; c'est là une marque d'attention à l'égard de la science soviétique.

CORRESPONDANCE.

M. **Alexandre M. Monnier** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à l'une des places nouvellement créées dans la division des Académiciens libres.

M. **Max Mousseron**, Correspondant, exprime ses condoléances à l'Académie, à l'occasion de la mort de M. *Marcel Delépine*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Pierre Pruvost** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé *Élément de Géologie en six langues* par André Cailleux, Aline Ehrlich, Robert Gérard, A. Gorodiski, J. P. Michel et Martin Moreno.

M. le **Secrétaire Perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le tabac, son histoire et son bon usage*, par Pierre Zivy.

2° Université de Paris. Faculté des Sciences : *Recherches sur la biosynthèse et le métabolisme des caroténoïdes dans les feuilles*, par Claude Costes.

3° Union Internationale de la Presse Médicale : *Abréviations utilisées en médecine et en biologie médicale, Répertoire international des Abréviations adopté par l'U. I. P. M.*, par Jean Lereboullet, Walter Trummert et Gilberte D. Krassnoff.

4° *Note sur les Manuscrits de Joseph de Jussieu* (1704-1779) *conservés à la Bibliothèque centrale du Muséum National d'Histoire Naturelle*; *Le Jardin du Roi*; *Les Cabinets d'histoire naturelle*, par Yves Laissus.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce les décès, survenus à Paris, le 21 octobre 1965, de M. **Marcel Delépine**, Membre de la Section de Chimie et le 13 octobre 1965, de M. **Hans Pallmann**, Correspondant pour la Section d'Économie rurale. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution et la notice nécrologique d'usage seront lue ou déposée en l'une des prochaines séances.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **Henri Moureu** (*) rend compte à l'Académie du **XVIe Congrès annuel de la Fédération internationale d'Astronautique**, qui a eu lieu à Athènes du 13 au 18 septembre 1965.

Mes chers Confrères,

J'ai l'honneur de vous rendre compte de la mission que votre Compagnie a bien voulu me confier de la représenter au XVIe Congrès annuel de la Fédération internationale d'Astronautique que préside le Professeur Pickering, Directeur du « Jet Propulsion Laboratory », à qui a incombé la responsabilité de l'expérimentation spatiale par les différentes fusées *Mariner* et *Ranger*.

Organisé par la Société Hellénique d'Astronautique, présidé par l'Amiral Tsatsos, ce Congrès a tenu ses assises à Athènes, du 13 au 18 septembre 1965, en présence d'une participation très importante de personnalités scientifiques et d'ingénieurs appartenant tant aux pays de l'Est que de l'Ouest. En dehors de la nombreuse délégation grecque, plus de 700 congressistes appartenant à 36 nations et un délégué de l'UNESCO ont participé à ce Congrès; parmi ces délégués, on en comptait notamment 270 des États-Unis, 55 de l'Allemagne Fédérale, 50 soviétiques, 33 britanniques, 31 polonais, 19 italiens, 19 tchécoslovaques, 17 yougoslaves, 15 belges, etc. La délégation française, avec ses 82 congressistes, dont une cinquantaine appartenant à la Société française d'Astronautique que j'ai l'honneur de présider, a été, suivant une tradition désormais établie, une des plus importantes.

En ce qui concerne les travaux eux-mêmes, le Comité des Programmes avait retenu quinze sujets, chacun d'eux fournissant le thème d'un groupe de travail présidé par une personnalité désignée pour sa compétence.

Trois de ces groupes de travail (mécanique spatiale, propulsion et installations au sol) furent présidés par des personnalités françaises. Six journées furent ainsi consacrées à l'exposé et à la discussion de 194 communications émanant de quinze pays, les États-Unis venant largement en tête avec 111 communications, l'U. R. S. S. avec 34, puis la France avec 18, suivie de l'Allemagne Fédérale et de la Grande-Bretagne avec 6 communications chacune. Parmi les communications françaises, que je ne puis toutes mentionner, il m'est cependant agréable de citer, comme ayant particulièrement retenu l'attention, celles présentées par M. Causse, au nom du Centre national d'Études spatiales, sur le satellite français FR_1, destiné à étudier l'important problème de la transmission des ondes radioélectriques à travers l'ionosphère, et celles de M. Jobert, de l'Institut de Physique du Globe de Paris, et de MM. Focas et Dollfus, de l'Observatoire de Paris-Meudon, concernant des études géophysiques intéressant le projet de Laboratoire lunaire international. Les comptes rendus complets de ce Congrès vont d'ailleurs être édités en plusieurs tomes séparés permettant au lecteur un choix des sujets par disciplines voisines, comme cela vient d'être réalisé pour la réunion de 1964 tenue à Varsovie.

J'ai continué à participer personnellement au groupe de travail relatif à l'Enseignement de l'Astronautique que j'avais présidé durant deux ans. J'ai pu me rendre compte, par les nombreux échanges de vue qui ont eu lieu, que c'est là un problème qui continue à préoccuper toutes les nations et auquel s'intéresse directement l'UNESCO. Nous devons nous féliciter à cet égard que la France figure parmi les rares pays qui ont su se donner rapidement les moyens de combler la lacune existant dans ce domaine entre l'Enseignement secondaire et l'Enseignement supérieur, en élaborant ce livre, que j'ai fait connaître à notre Compagnie, intitulé *Astronautique et Recherche spatiale*. Réalisé par la collaboration de la Société française d'Astronautique et du Centre national d'Études spatiales, ses 12 chapitres, dont chacun est consacré à un problème général, ont été spécialement conçus à l'intention de nos enseignants. Bien que je sois loin d'être certain que les professeurs, à qui il était surtout destiné, en soient devenus les acquéreurs ou les destinataires, il n'en demeure pas moins que ce livre a rencontré une audience étendue puisque sa première édition, sortie il y a à peine quinze mois, est déjà épuisée.

Je dois indiquer aussi qu'en marge du Congrès s'est tenu un Colloque de Droit spatial réunissant une trentaine de communications, ce qui marque les préoccupations juridiques nouvelles qu'a engendrées la naissance de l'ère spatiale. Ce colloque était organisé par l'Institut international de Droit spatial que préside et anime notre compatriote Pépin.

Le Congrès d'Athènes se signale aussi par deux innovations dans des domaines différents. Tout d'abord, S. M. Constantin, roi des Hellènes, avait tenu à présider la cérémonie d'ouverture et à se faire présenter

personnellement un certain nombre de personnalités étrangères, parmi lesquelles j'ai eu l'honneur de figurer. C'est la première fois, à ma connaissance, qu'un chef d'État honorait de sa présence cette manifestation annuelle de l'Astronautique, tenant ainsi à marquer l'importance qu'il attache aux problèmes qui y sont évoqués et à l'avenir de cette discipline.

Le Roi de Grèce, le Président de la Société Hellénique d'Astronautique, le Président de la Fédération internationale et le Président de l'Académie internationale d'Astronautique, s'exprimèrent en anglais, dans leurs allocutions respectives, mais nous eûmes la satisfaction d'entendre aussi notre langue, car le dernier orateur désigné pour parler était notre compatriote Pépin qui, en termes fort appréciés, apprit à la plupart de ses auditeurs que le célèbre philosophe grec Lucien avait raconté dans l'*Icaro-menippée*, dès le IIe siècle, le premier voyage interplanétaire.

C'est le théâtre Hérode Atticus, situé au pied de l'Acropole, qui servait de cadre majestueux à cette cérémonie d'ouverture qui, tenue sous un ciel de plomb, devant près de 3 000 personnes, fut toute empreinte de grandeur dans son apparente simplicité.

La seconde innovation fut la tenue de plusieurs sessions plénières précédant des séances parallèles de travail. Bien qu'elles aient été, en général, marquées d'un certain esprit de vulgarisation scientifique, ces sessions plénières devaient toutes revêtir un éclat particulier, du fait de la présence du Roi et des membres de la famille royale.

La première d'entre elles vit le Docteur von Braun exposer, avec maquettes à l'appui, les détails du projet américain *Apollo* qui, vers 1970, devrait permettre l'envol de trois astronautes vers la Lune, avec atterrissage et retour. Cet exposé fut suivi d'une remarquable conférence du Professeur russe Mikhailov, directeur de l'Observatoire de Poulkovo, qui commenta 14 photographies inédites de la face cachée de la Lune prises par le véhicule spatial *Zond III* le 20 juillet 1965. D'importantes différences apparaissent avec la face visible. On y voit en effet des séries de cratères aux dimensions analogues semées le long de longues lignes droites, dont l'une dépasse 1000 km. Ceci indique, pour l'astronome russe, une origine volcanique, alors que l'hypothèse la plus fréquemment admise en ce qui concerne l'existence de cratères lunaires est l'impact de météorites. Le Professeur Mikhailov admet cependant la possibilité des deux origines, l'une par cause interne, l'autre par cause externe.

La seconde session plénière fut consacrée au récit détaillé, avec présentation de film, du voyage des astronautes russes Leonov et Belaiev, dont l'un fut le premier « nageur » de l'espace. Il en fut de même de la troisième session, avec les astronautes américains Cooper et Conrad, que termina un exposé sur les observations faites sur eux par un médecin de la N. A. S. A.

J'estime, pour ma part, que des sessions semblables, pour aussi intéressantes qu'elles puissent être, où jouent évidemment des questions de

prestige, mais qui attirent trop de personnes non initiées dont le but principal est bien souvent la chasse à l'autographe, apportent une perturbation certaine au déroulement normal des séances de travail d'un Congrès à caractère scientifique et technique, et qu'elles devraient, si l'on en souhaite le renouvellement, faire l'objet de journées qui leur soient spécialement consacrées.

La traduction simultanée n'a pas été, au cours de ce Congrès, assurée avec la qualité nécessaire ni avec un nombre suffisant de traducteurs. Ceci est d'ailleurs à l'origine d'un incident qui s'est produit au cours de la première session de l'Assemblée générale de la Fédération, où sont réunis le Bureau et les chefs des délégations nationales pour prendre toutes décisions relatives à sa marche. Vous savez sans doute déjà qu'un délégué européen non anglo-saxon a demandé que soit votée une motion tendant à adopter l'anglais comme langue unique de travail. J'ai alors fait une démarche personnelle, accompagné de notre collègue le Professeur Edmond Brun, auprès du Professeur Pickering, en faisant observer qu'une telle motion, contraire aux statuts de la Fédération, était irrecevable, tant pour une raison de fond que pour une raison de forme. Le Président nous a aussitôt assuré que rien ne serait changé à ce qui se faisait jusqu'ici. Aussi, bien qu'à la dernière session de l'Assemblée générale cette question de langue ait été à nouveau soulevée, il n'y a pas été donné suite et l'incident a été clos.

L'Assemblée générale de la Fédération a, à l'issue du Congrès, renouvelé les pouvoirs de son Bureau en réélisant le Professeur Pickering président pour un an. Notre compatriote le Professeur Edmond Brun continue à faire partie du Bureau en qualité d'ancien président de la Fédération. Les Professeurs Lunc (Pologne), Pesek (Tchécoslovaquie), Sedov (U. R. S.S.) et Eula (Italie), ont été réélus ou élu vice-présidents. Il m'est agréable de souligner aussi que le président désigné du Comité des Programmes pour le prochain Congrès est notre compatriote l'Ingénieur-Général Contensou, Directeur technique adjoint de l'Office national d'Études et Recherches aérospatiales et président de la Section parisienne de la Société française d'Astronautique. Ce Congrès tiendra ses assises l'an prochain à Madrid. J'ai aussitôt pris des contacts suivis et très cordiaux avec la délégation espagnole qui nous a fait l'amitié, à Athènes, d'adopter notre langue en toutes circonstances, alors que l'espagnol est statutairement reconnu langue officielle par la Fédération. J'espère donc qu'à Madrid la langue française redeviendra en honneur, comme nous avions eu le plaisir de le constater en 1964 au Congrès de Varsovie.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

M. **Alfred Fessard** (*) rend compte à l'Académie du **XIIIe Congrès international des Sciences physiologiques** qui a eu lieu à Tokyo du 2 au 9 septembre 1965.

Il s'exprime en ces termes :

Le XXIIIe Congrès international des Sciences physiologiques s'est tenu cette année à Tokyo, du 2 au 9 septembre, sous la présidence du Professeur Genichi Kato. Ses six jours de travail effectif furent occupés par la présentation d'environ 1200 communications libres, réparties en quinze sections, par celle de douze conférences spéciales suivies de discussion, et par douze Symposiums d'une demi-journée. D'autres Symposiums plus importants, séparément organisés, se tinrent après le Congrès. Les Japonais avaient cherché toutes les occasions de retenir des visiteurs qu'ils ne voient pas venir bien souvent dans leur lointain pays. Ils avaient d'ailleurs craint initialement que leur Congrès ne fît pas recette : l'attrait de leur beau pays aidant, mais aussi le désir de participer une nouvelle fois à une large confrontation internationale, leur amena près de 1400 étrangers, lesquels, associés aux nombreux autochtones, presque en nombre égal, donnèrent aux manifestations du Congrès une audience d'environ 2 700 physiologistes. Parmi eux, on comptait 41 Français, soit 1,5 % ou à peu près 3 % des non-Japonais; en face d'eux, l'écrasante majorité anglo-saxonne (760 Américains), 83 % appartenant soit à des pays de langue anglaise, soit à ceux qui, comme l'Inde ou le Japon, l'utilisent comme langue scientifique. Il n'y avait pas de traduction simultanée. Les Français firent de leur mieux pour se faire comprendre, utilisant souvent une présentation mixte, texte en français, commentaire des projections en anglais.

Les sujets, bien entendu, furent des plus variés, comme se présente aujourd'hui la Physiologie, avec sa multitude de spécialisations. J'ai dénombré 54 actes où nos 41 participants eurent à se manifester dans les réunions scientifiques, traitant notamment des thèmes suivants : physiologie du système nerveux autonome, avec les réflexes cardio-vasculaires, les régulations respiratoire et thermique; questions liées à l'activité des hormones surrénaliennes, parathyroïdiennes, gonadotropes; métabolisme des lipides, carences vitaminiques; physiologie du sommeil, localisations cérébrales. Les Symposiums ou Conférences spéciales où nous fûmes invités à intervenir portaient sur les réflexes conditionnés, le codage sensoriel, l'inhibition post-synaptique, le lobe limbique, la neurophysiologie comparée, la physiologie respiratoire et circulatoire en plongée libre, la microphysiologie des fonctions rénales.

L'organisation locale du Congrès fut parfaite : conditions matérielles excellentes, réglementation efficace des moindres détails, ambiance très cordiale, réceptions de qualité où furent appréciés les particularités et les raffinements de la civilisation japonaise.

Les réunions scientifiques furent précédées, comme il se devait, de celle de l'Assemblée générale de l'Union internationale des Sciences physiologiques, l'I. U. P. S., sous l'égide de laquelle se tient tous les trois ans ce grand Congrès. Sur la proposition du *Comité national français de Physiologie* notre Compagnie y avait officiellement délégué 39 personnes, dont 36 purent faire le voyage. Les trois délégués agréés ayant droit de vote étaient, après les désistements de MM. Maurice Fontaine et Charles Kayser, MM. Pierre Dejours, Alfred Fessard et AugusteLoubatières. J'étais moi-même votre représentant au Conseil de l'Union. J'eus l'honneur d'y être réélu pour trois ans.

Les travaux du Conseil et de l'Assemblée portèrent essentiellement sur le choix des nouveaux membres du Conseil, sur celui du lieu du prochain Congrès, et sur certaines modifications qu'il semblait nécessaire d'apporter aux Statuts. Le Président sortant, Sir Lindor Brown, fut réélu. Le nouveau secrétaire général est maintenant le Professeur J. W. Duyff, de Leyde (Hollande) qui remplace W. O. Fenn, chargé d'organiser le prochain Congrès, qui se tiendra en 1968 à Washington. Les pharmacologues, qui se réunissaient avec nous, vont désormais avoir leur propre Union et tenir leurs Congrès séparément.

Parmi les modifications apportées aux Statuts nous intéressent particulièrement deux aspects que voici :

1° La cotisation des États adhérents comportait quatre degrés, soit 50, 100, 250 et 500 dollars; elle en comportera désormais cinq, avec une première catégorie de 1000 dollars. Des contacts pris auparavant avec nos confrères m'autorisaient à avancer que la France acceptait d'envisager de se placer au rang des nations majeures, dans la catégorie des 1000 dollars.

2° Il est créé une catégorie de Membres associés de l'Union, pour les pays ou groupes de pays dans lesquels la physiologie n'est pas assez développée pour justifier la qualité de Membre ordinaire. Chaque pays associé pourra envoyer à l'Assemblée générale un observateur, qui n'aura pas le droit de vote. Aucune cotisation ne sera demandée. J'ai appuyé cette proposition, pensant notamment à certains pays africains et du Moyen-Orient.

En outre, il a été créé plusieurs Comités de trois à cinq personnes, chargés d'étudier certains problèmes généraux qui semblent bien être de la responsabilité de l'Union. Il m'est agréable de signaler qu'on n'a pas craint de faire appel à des Français pour participer à ces travaux : au Professeur Yves Laporte, pour le problème de la coordination des Symposiums; au Professeur Pierre Dejours, pour celui de l'organisation de visites de conférenciers dans les pays en voie de développement; à moi-même, comme président d'un Comité pour l'étude de l'admission de nouveaux États.

En terminant, je dois rappeler que c'est grâce à une importante subvention (de 135 300 francs) de l'Éducation nationale, Direction de la Coopé-

ration avec la Communauté et l'Étranger, que nos participants nationaux ont pu être relativement assez nombreux, dépassant un peu l'Allemagne Fédérale (39 participants) mais restant en arrière de la Grande-Bretagne (70 participants). Il faut simplement regretter les longs délais de confirmation, qui ont failli compromettre l'entreprise délicate qu'a été l'organisation d'un transport économique sur avion affrété, avec participation de 93 passagers étrangers. La Compagnie Air France s'est montrée à cet égard très coopérative. Ceux de nos délégués — la majorité — qui ne bénéficiaient pas d'autre subvention ont pu être défrayés de l'importante dépense que représentait ce voyage aérien, mais il nous a paru raisonnable de ne pas octroyer de frais de séjour, et personne ne s'en est plaint.

Pour conclure, je dirai que ce Congrès, en dehors de défauts inhérents à toute manifestation de masse de ce genre, a réalisé dans les meilleures conditions possibles, assorties d'un pittoresque attachant lié au caractère du pays qui recevait, cette confrontation internationale dont les hommes de science ont besoin périodiquement pour se rencontrer et faire le point des progrès de leur discipline.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

M. **Georges Poivilliers** (*) rendant compte des cérémonies qui ont eu lieu à Washington du 15 au 18 septembre à l'occasion du deuxième centenaire de la naissance de James Smithson, fondateur de la « *Smithsonian Institution* » et auxquelles l'Académie l'avait délégué avec M. **Roger Heim**, s'exprime en ces termes :

James Smithson, fils naturel de Sir Hugh Smithson, premier Duc de Northumberland et d'Elisabeth Kate Macie, riche veuve héritière des Hungerfords, naquit en France en 1765. Il fit ses études à Oxford, fut gradué en 1786, nommé fellow de la « Royal Society » de Londres en 1788, à l'âge de 23 ans et s'intéressa particulièrement à la chimie et à la minéralogie, — un minerai de zinc, la « Smithsonite » porte son nom. Il demeura en France une grande partie de son existence et mourut à Gênes en 1829 sans jamais avoir traversé l'Atlantique.

En 1826, par testament, il léguait toute sa fortune à son neveu Hungerford, spécifiant que si celui-ci décédait sans héritier, elle serait versée aux États-Unis d'Amérique pour la création à Washington d'un établissement qui porterait le nom de « *Smithsonian Institution* » et serait destiné « *au développement et à la diffusion de la science parmi les hommes* ». Pourquoi ce choix des États-Unis où il n'était jamais allé ?

Son neveu étant mort sans héritier en 1835, les États-Unis devenaient propriétaires de sa fortune qui s'élevait à plus d'un demi-million de dollars. Mais le congrès n'accepta pas tout de suite cette donation, certains membres soutenant qu'il serait indigne de l'État d'accepter un tel don d'un étranger.

Ce n'est qu'en 1846 que le legs fut accepté et que la « Smithsonian Institution » fut fondée.

Le premier acte du Conseil des Régents fut de décider la construction d'un édifice siège de l'Institution, qui devait comprendre un musée abritant une collection d'instruments scientifiques rassemblés par le Gouvernement, un laboratoire de chimie, une bibliothèque, une galerie d'art et des salles de lecture.

Le premier secrétaire fut le physicien Henry qui, en même temps que Faraday, avait trouvé les liaisons entre le magnétisme et l'électricité; mais qui, faute de moyens matériels, n'avait pu en assurer la publication. Il fonda les « *Smithsonian Contribution to Knowledge* » pour assurer la diffusion des travaux des chercheurs. Plus de 650 000 copies de publications sont actuellement diffusées chaque année et des échanges sont effectués avec les autres publications scientifiques du monde entier.

Grâce à d'importants subsides de l'État et à de nombreux dons de particuliers, la fortune de la « Smithsonian Institution » n'a cessé de croître. Elle possède à Washington d'importants Musées, Établissements et Laboratoires dans les domaines des Sciences, des Beaux-Arts et de l'Histoire. L'Observatoire d'Astrophysique de Cambridge (Massachussetts) lui appartient également ainsi que le Laboratoire d'Études biologiques situé dans la zone centrale du canal de Panama.

Au voisinage immédiat du siège se trouvent sur le « Mall » :

le Bâtiment des Arts et de l'Industrie dont les collections rappellent celles du Musée de notre Conservatoire national des Arts et Métiers;

l' « Air and space Building » qui abrite tout ce qui est relatif à la conquête de l'air et de l'espace du « Vin Fiz » des frères Wright, aux fusées géantes de la conquête de l'espace. Ce bâtiment doit être remplacé, en 1969, par un immense musée appelé à recevoir 50 000 visiteurs par jour.

De l'autre côté du Mall, le « Musée d'Histoire et de Technologie », inauguré en 1963, montre dans un cadre moderne l'évolution de la culture et de la technique aux U. S. A.

Les collections du « Musée d'Histoire naturelle » s'étendent de la Paléontologie à la vie moderne dans tous les domaines terrestres, aquatiques ou aériens. Il possède, en particulier, une remarquable galerie de minéraux et de gemmes inaugurée à l'occasion du bicentenaire.

Dans un beau site de la banlieue Nord de Washington se trouve le « Parc zoologique national » qui abrite environ 3 000 animaux.

Tous les musées groupés dans le sein de la « Smithsonian Institution » ont une communauté de caractère. Les moyens audio-visuels les plus modernes sont mis à la disposition des visiteurs pour leur permettre de mieux comprendre ce qu'ils voient, l'accent est mis sur l'évolution des faits représentés. L'entrée est gratuite.

Cet immense ensemble de musées ne doit pas être considéré sous le seul aspect de la diffusion au grand public de connaissances superficielles. Tous possèdent des bibliothèques, des laboratoires pourvus d'instruments de recherche les plus modernes (tel, par exemple, le « microprobe » du laboratoire de Minéralogie qui permet l'analyse d'un objet dont les dimensions peuvent être réduites au millième de millimètre cube). Ces laboratoires sont dirigés par des équipes de savants — dont le nombre atteint 300 — qui y poursuivent d'importantes recherches dans leurs domaines particuliers : de la Science, des Arts et de l'Histoire.

Ces savants dirigent des chercheurs, qui s'attachent à un problème librement choisi par eux dont ils poursuivent la résolution en étant entièrement dégagés de tout souci matériel et à l'aide des puissants moyens des laboratoires.

Dans le domaine scientifique, le sujet de recherche doit être accepté par l'Académie Nationale des Sciences; mais aucun travail ne peut être effectué sans l'approbation de la Smithsonian Institution. Les appointements annuels versés aux chercheurs ainsi agréés varient actuellement de 10 250 à 19 000 dollars.

La « Smithsonian Institution » est donc un très puissant organisme de recherches indépendant. Il fonctionne en dehors de ceux des divers Ministères et des Universités. Son actuel Secrétaire, J. Ripley, la compare à une « Université où il n'y aurait pas de cours et qui ne délivrerait pas de diplômes ».

Les Cérémonies officielles ont débuté le jeudi 14 septembre.

Le Président Lyndon Johnson manifesta l'intérêt qu'il portait à cette célébration et à l'Institution en prenant le premier la parole. Le Ministre de la Justice, M. Earl Warren, chancelier, évoqua l'importance du bicentenaire. L'ancien secrétaire Léonard Carmichael, Vice-Président de la National Geographic Society relata la vie de James Smithson et l'importance de ses travaux qui ont porté principalement sur la chimie et la minéralogie.

Le Professeur Levi-Strauss du Collège de France, Directeur de l'Institut d'Ethnologie de l'Université de Paris a exposé l'œuvre de l'Anthropologie et son avenir.

De l'ensemble des exposés il semble résulter que les futurs progrès de la science dépendront d'une liaison plus intime entre l'homme, les sources de l'expérience et l'observation.

Les festivités comportèrent une réception d'après-midi dans les jardins de la Maison Blanche par le Président et Madame Lyndon Johnson, chez le Président de l'Académie des sciences et par la « National Geographic Society ».

L'exploration océanographique, dont le but est d'améliorer nos connaissances du milieu sous-marin, de sa flore, de sa faune, de son sol et de son

sous-sol, semble être aujourd'hui l'une des préoccupations dominantes des États-Unis dans le domaine de la recherche géographique.

Pour terminer cet exposé je signalerai que la délégation française était particulièrement importante, plus de cinquante personne.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

M. Lépine (*) rend compte d'un voyage accompli du 14 au 30 septembre, en U. R. S. S. sur l'invitation de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. à l'Institut de France.

La délégation était composée de MM. Jacques Chastenet et Jean Guéhenno, de l'Académie Française, Charles Samaran et Daniel Schlumberger, de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres, Eugène Beaudoin, de l'Académie des Beaux-Arts, et Paul Bastid, de l'Académie des Sciences morales et politiques. Notre confrère Maurice Roy devait former avec moi-même la représentation de l'Académie des Sciences, mais il avait malheureusement été retenu par ses obligations et n'avait pu être remplacé.

A l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., présidée par M. Keldych, que nous aurons le plaisir de recevoir à notre prochaine séance, un accueil extrêmement cordial a été réservé à la délégation de l'Institut de France et l'on s'est ingénié à rendre attrayant à tous égards un programme de séjour assez chargé qui comportait, outre les réceptions officielles et la visite des principaux monuments des villes traversées, des contacts avec les collègues correspondant aux disciplines représentées et la visite des instituts ou organismes où ceux-ci travaillaient.

Il est inutile de rappeler que l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S. est un puissant organisme qui correspond, en fait, à la fois à l'Institut de France puisque les différentes sciences humaines y sont représentées en même temps que les disciplines de science pure et au C. N. R. S. puisqu'elle dirige de nombreux instituts et répartit les crédits qui sont affectés à la recherche scientifique.

L'occasion nous a été donnée de visiter successivement Moscou, Leningrad, Novgorod et, en Ouzbekistan, Tachkent et Samarkand. Si ces trois dernières villes ont présenté pour nous un intérêt artistique d'une haute qualité, les séjours à Moscou et Leningrad nous ont permis d'établir ou de renouer des relations scientifiques avec les collègues et les instituts de nos spécialités.

Pour ma part j'ai pu faire de longues visites à Moscou à l'Institut pour la Poliomyélite et les Encéphalites virales (Professeur Chumakov), à l'Institut Ivanovski (Professeurs Zdhanov, Chubladzé et Schoen), à l'Institut Gamaleya (Professeurs Zilber et Soloviev) à l'Institut pour la préparation des Antigènes et des Vaccins viraux (Professeur Marennikova);

à Leningrad : à l'Institut de Médecine expérimentale (où en l'absence du Professeur Smorodintsev j'ai été reçu par le Docteur Ilenko) et à l'Institut Pasteur (Professeur Navgarodska). Partout l'accueil a été d'une extrême cordialité et les discussions scientifiques poursuivies sur des sujets de recherches en cours d'un passionnant intérêt.

Ayant déjà accompli plusieurs voyages en U. R. S. S., j'ai pu constater les progrès accomplis à pas de géant dans le domaine de la recherche comme de l'équipement des laboratoires, ceci grâce à des crédits importants et judicieusement répartis et à la présence d'un nombre impressionnant de chercheurs de tous grades.

La conclusion qui se dégage d'un tel voyage est d'une part l'intérêt qu'il y a pour les deux pays à développer les relations scientifiques et les échanges de personnel, d'autre part la cordialité des relations existantes et qui devront faciliter ces échanges.

Il est une remarque importante qui s'impose : c'est la difficulté qu'éprouvent nos collègues d'U. R. S. S. à se procurer des livres techniques et didactiques français de leur spécialité. Les librairies de Moscou spécialisées dans les livres étrangers n'offrent en langue française que des Ouvrages de littérature. Les livres scientifiques français sont, ou inconnus, ou impossibles à obtenir à tel point que certains collègues russes ne connaissant les recherches françaises qu'à travers les analyses qui en paraissent dans les revues analytiques américaines, s'imaginaient que nos publications scientifiques se faisaient dorénavant en langue anglaise. Si on laisse persister un tel état de chose il est certain que, pour nos collègues russes, le français ne sera bientôt plus qu'une langue de lettrés uniquement applicable à des travaux de littérature.

Il serait d'un intérêt majeur pour la science française que notre service des Relations culturelles et techniques puisse aider à assurer en U. R. S. S. la diffusion des livres scientifiques qui lorsqu'ils y sont envoyés sont largement lus et hautement appréciés.

Tous mes collègues russes m'ont demandé de leur faire envoyer des livres scientifiques français. Je souhaite de tout cœur que cet appel soit entendu.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête de la Toussaint, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 3 novembre au lieu du lundi 1er.

A 16 h 40 mn l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 17 h.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur les puissances $d^{ièmes}$ des éléments d'un anneau commutatif.*

Note (*) de M. **Jean-René Joly**, présentée par M. René Garnier.

Étant donnés un anneau commutatif A et un entier d, on étudie le sous-anneau A_d de A engendré par les puissances $d^{ièmes}$ des éléments de A. On donne, dans certains cas, des conditions permettant d'affirmer que $A = A_d$. On étudie enfin la possibilité de représenter tout élément de A comme somme de puissances $d^{ièmes}$.

1. Propriétés générales. — Pour tout anneau A commutatif et à élément unité, et tout entier $d \geq 1$, on désigne par A^d l'ensemble des éléments de A de la forme $a^d (a \in A)$, et par A_d le sous-anneau de A engendré par A^d; les éléments de A_d sont donc les éléments de A de la forme $\sum e_i a_i^d (e_i = \pm 1,\ a_i \in A)$.

Proposition 1. — *Quels que soient* A *et* $d \geq 1$, *l'anneau* A *est entier sur l'anneau* A_d.

Corollaire. — *Si l'anneau* A *est local* (resp. semi-local), *l'anneau* A_d *est lui-même local* (resp. semi-local).

En particulier, si K *est un corps,* K_d *est lui-même un corps.*

Proposition 2. — *Soient* A *un anneau intègre, de corps des fractions* K, *et d un entier* ≥ 1. *Si* S *est une partie multiplicative de* A *et si* $T = S \cap A_d$, *on a*

$$(S^{-1}A)_d = T^{-1}(A_d)$$

(*égalité de deux sous-anneaux de* K).

Corollaire 1. — *Si* A *est un anneau intègre de corps des fractions* K, *le corps des fractions de l'anneau* A_d *est égal au sous-corps* K_d *de* K.

Corollaire 2. — *Si* A *est un anneau intègre de corps des fractions* K, *et si* P (resp. M) *désigne l'ensemble des idéaux premiers* (resp. maximaux) *de* A, *on a la double égalité*

$$A_d = \bigcap_{\mathfrak{p} \in P} (A_{\mathfrak{p}})_d = \bigcap_{\mathfrak{m} \in M} (A_{\mathfrak{m}})_d$$

(*égalité de sous-anneaux de* K).

La principale conséquence du corollaire 2 est celle-ci :

THÉORÈME 1. — *Soient* A *un anneau intègre et* d *un entier* ≥ 1. *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) $A_d = A$;

(ii) *Pour tout idéal premier* $\mathfrak{p}$ *de* A, $(A_{\mathfrak{p}})_d = A_d$;

(iii) *Pour tout idéal maximal* $\mathfrak{m}$ *de* A, $(A_{\mathfrak{m}})_d = A_d$.

2. DÉTERMINATION DE K_d POUR UN CORPS FINI K. — Le résultat est classique. Pour l'exprimer commodément, nous utiliserons la notation suivante (qui nous resservira au paragraphe 5) : étant donnés un nombre p-primaire $q = p^r$ (p premier, $r \geq 1$) et un nombre entier $d \geq 1$, nous désignerons par $[q; d]$ le plus petit nombre p-primaire p^s tel que s divise r et que $(p^r - 1)/(p^s - 1)$ divise d. Cela étant :

THÉORÈME 2. — *Soient* K *un corps fini à* q *éléments et* d *un entier* ≥ 1. *Alors* K_d *est le sous-corps de* K *possédant* $[q; d]$ *éléments.*

3. DÉTERMINATION DE K_d POUR UN CORPS INFINI K. — Nous l'obtiendrons comme corollaire du théorème ci-dessous :

THÉORÈME 3. — *Soient* K *un corps infini d'exposant caractéristique* p, A *une* K*-algèbre commutative, et* $d = p^r . m\,[(p, m) = 1]$ *un entier* ≥ 1. *On a alors :* $A_d = A^{p^r}$.

COROLLAIRE. — *Soient* K *un corps infini d'exposant caractéristique* p, *et* $d = p^r . m\,[(p, m) = 1]$ *un entier* ≥ 1. *On a alors :* $K_d = K^{p^r}$. *En particulier, si* K *est un corps parfait infini, on a* $K_d = K$ *quel que soit* d.

Remarque. — En utilisant la proposition 1, le corollaire 1 de la proposition 2 et le corollaire du théorème 3, on obtient ceci :

PROPOSITION 3. — *Soit* A *un anneau intègre infini. Supposons-le intégralement clos* (resp. de valuation, de Dedekind, principal, factoriel, etc.). *Soit* p *l'exposant caractéristique de* A, *et soit* $d = p^r . m\,[(p, m) = 1]$ *un entier* ≥ 1. *Pour que* A *soit lui-même intégralement clos* (resp. de valuation, de Dedekind, principal, factoriel, etc.), *il faut et il suffit qu'on ait* $A_d = A^{p^r}$.

4. COMPARAISON DE A ET A_d POUR UN ANNEAU LOCAL COMPLET A.

THÉORÈME 4. — *Soit* A *un anneau local séparé, complet, d'idéal maximal* $\mathfrak{m}$, *de corps résiduel* $k = A/\mathfrak{m}$. *Soient* p *la caractéristique de* k *et* d *un entier* ≥ 1. *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) $A_d = A$;

(ii) $k_d = k$, *et de plus* (si p divise d), $\mathfrak{m} = pA$.

Remarque 1. — Si A et k sont d'égale caractéristique $p > 0$, la condition $\mathfrak{m} = pA$ équivaut à $\mathfrak{m} = (0)$, et signifie que A est un corps (qui s'identifie à k).

Remarque 2. — Il est classique que, quels que soient A et d, on a $d!\,A \subset A_d$. En appliquant le théorème 4 à l'anneau $A/d!\,A$, on obtient ceci :

PROPOSITION 4. — *Soit* A *un anneau de valuation discrète* (non nécessairement complet) *de caractéristique* o. *Soient* k *le corps résiduel de* A, p *la caractéristique de* k, d *un entier* $\geqq 1$. *Les deux assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) $A_d = A$;

(ii) $k_d = k$, *et de plus* (si p divise d), A *est absolument non ramifié.*

5. APPLICATION : COMPARAISON DE A ET A_d POUR UN ANNEAU D'ENTIERS ALGÉBRIQUES A. — Soient K un corps de nombres algébriques, A l'anneau des entiers de K, d un entier $\geqq 1$. Pour tout idéal premier $\mathfrak{p}$ non nul de A, soient $\chi(\mathfrak{p})$ et $N(\mathfrak{p})$ la caractéristique et le nombre d'éléments de $A/\mathfrak{p}$, et $e(\mathfrak{p})$ l'indice de ramification associé à $\mathfrak{p}$. En utilisant le théorème 1, le théorème 2 et la proposition 4, on obtient ceci :

THÉORÈME 5. — *Pour que* $A_d = A$, *il faut et il suffit que soit satisfaite la condition suivante :*

(C) *Quel que soit* $\mathfrak{p}$, $[N(\mathfrak{p}); d] = N(\mathfrak{p})$, *et de plus* [si $\chi(\mathfrak{p})$ divise d], $e(\mathfrak{p}) = 1$.

6. REPRÉSENTATION DE -1 COMME SOMME DE PUISSANCES $d^{\text{ièmes}}$.

THÉORÈME 6. — *Soient* K *un corps de nombres algébriques, et* A *l'anneau des entiers de* K. *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) K *est totalement imaginaire*;

(ii) -1 *est somme de carrés dans* K;

(iii) -1 *est somme de carrés dans* A;

(iv) *Quel que soit* $d \geqq 1$, -1 *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$ *dans* K;

(v) *Quel que soit* $d \geqq 1$, -1 *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$ *dans* A.

THÉORÈME 7. — *Soit* A *un anneau local, séparé, complet, de corps résiduel* k. *Supposons* A *intègre et intégralement clos. Alors, quel que soit* $d \geqq 1$, *les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) -1 *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$ *dans* A;

(ii) -1 *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$ *dans* k.

7. REPRÉSENTATION DES ÉLÉMENTS D'UN ANNEAU COMME SOMMES DE PUISSANCES $d^{\text{ièmes}}$.

PROPOSITION 5. — *Soient* A *un anneau et* d *un entier* $\geqq 1$. *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) *Tout élément de* A *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$;

(ii) $A_d = A$, *et* -1 *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$ *dans* A.

Cela étant, les résultats des paragraphes 2 à 6 permettent dans certains cas, étant donnés A et d, d'énoncer des conditions nécessaires et suffisantes pour que tout élément de A soit somme de puissances $d^{\text{ièmes}}$. Ainsi :

THÉORÈME 8. — *Soient* K *un corps de nombres algébriques,* A *l'anneau des entiers de* K, *et* d *un entier* $\geqq 1$. *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) *Tout élément de* A *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$;

(ii) A *satisfait à la condition* (C) (*cf.* théor. 5), *et de plus* (si d est pair), K *est totalement imaginaire.*

THÉORÈME 9. — *Soit* A *un anneau local, séparé, complet, intègre et intégralement clos. Soient* $\mathfrak{m}$ *l'idéal maximal de* A, k *le corps résiduel, et* p *la caractéristique de* k. *Les assertions suivantes sont équivalentes :*

(i) *Tout élément de* A *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$;

(ii) *Tout élément de* k *est somme de puissances* $d^{\text{ièmes}}$, *et de plus* (si p divise d), $\mathfrak{m} = pA$.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(29, *rue Dareau, Paris*, 14e.)

ALGÈBRE. — *Sur une méthode de calcul des valeurs propres de certaines matrices.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Envisageons l'espace vectoriel des polynomes $P(x)$ de la variable réelle x, de degré au plus égal à $2n$ et considérons l'application f qui, à un polynome $P(x)$, fait correspondre le polynome

$$g(x) = f(P) = (x^2 - p^2)\frac{dP}{dx} - 2(nx + a)P,$$

où p est un entier et a un réel non entier.

Les valeurs propres de l'application f sont telles que

$$f(P) = \lambda P,$$

ce qui conduit à l'équation

$$(1) \qquad (x^2 - p^2)\frac{dP}{dx} - (2nx + 2a + \lambda)P = 0.$$

A un facteur constant près, l'intégrale générale de cette équation est

$$P(x) = (x+p)^{n - \frac{2a+\lambda}{2p}}(x-p)^{n + \frac{2a+\lambda}{2p}}.$$

Pour obtenir un polynome, il est nécessaire que $(2a + \lambda)/2p$ soit un entier, ce qui conduit aux valeurs propres

$$\lambda_k = 2pk - 2a = 2(pk - a) \qquad (k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm n).$$

Les vecteurs propres sont ainsi les polynomes de degré $2n$:

$$P_k(x) = (x+p)^{n-k}(x-p)^{n+k} (k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm n).$$

Nous pouvons maintenant déterminer par une autre méthode les vecteurs propres en écrivant que l'équation (1) est satisfaite par des polynomes, non identiquement nuls, de la forme

$$P(x) = a_0 x^{2n} + a_1 x^{2n-1} + \ldots + a_{2n-1} x + a_{2n}.$$

En opérant ainsi, il apparaît que les coefficients a_k sont solutions du système d'équations linéaires et homogènes

$$\left\{\begin{array}{r} -(2a+\lambda)a_0 - a_1 = 0, \\ -2np^2 a_0 - (2a+\lambda)a_1 - 2a_2 = 0, \\ -(2n-1)p^2 a_1 - (2a+\lambda)a_2 - 3a_3 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ -2p^2 a_{2n-2} - (2a+\lambda)a_{2n-1} - 2na_{2n} = 0, \\ -p^2 a_{2n-1} - (2a+\lambda)a_{2n} = 0. \end{array}\right.$$

Pour que ce système d'équations admette un ensemble non nul de solutions, il faut et il suffit que le déterminant des coefficients des inconnues

soit nul; ce qui donne

$$\begin{vmatrix} -(2a+\lambda) & -1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ -2np^2 & -(2a+\lambda) & -2 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -(2n-1)p^2 & -(2a+\lambda) & -3 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ . & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & -2p^2 & -(2a+\lambda) & -2n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & -p^2 & -(2a+\lambda) \end{vmatrix} = 0.$$

Les zéros de cette équation, manifestement de degré $2n+1$ en λ, sont, d'après ce qui a précédé,

$$\lambda_k = 2(pk-a) \qquad (k=0, \pm)\ 1 \pm 2, \ldots, \pm n).$$

Il en résulte que la matrice carrée, d'ordre $2n+1$,

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ -2np^2 & 0 & -2 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -(2n-1)p^2 & 0 & -3 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ . & \ldots\ldots & . & \ldots & \ldots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & -2p^2 & 0 & -2n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & -p^2 & 0 \end{bmatrix}$$

admet les valeurs propres

$$z_k = 2a + \lambda_k = 2pk \qquad (k=0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm n).$$

Il est à noter que la matrice précédente n'est autre que celle qui définit l'application f dans la base $B_{2n+1} = (1, x, x^2, \ldots, x^{2n+1})$ de l'espace vectoriel d'ordre $2n+1$ que constitue l'ensemble des polynomes $P(x)$ de degré au plus égal à $2n$.

Remarque. — La méthode permet de déterminer les valeurs propres de nombreuses autres matrices carrées. Si l'on considère, par exemple, l'espace vectoriel des polynomes $P(x)$ de la variable réelle x, de degré au plus égal à $2n+1$ et l'opérateur

$$f(P) = (x^2 - p^2)\frac{dP}{dx} - [(2n+1)x + 2a]\,P,$$

où p est un entier et a un réel non entier, il apparaît que les valeurs propres sont

$$\lambda_k = (2k+1)p - 2a \qquad [k=0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm n - (n+1)].$$

Il en résulte que la matrice carrée d'ordre $2n+2$

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ -(2n+1)p^2 & 0 & -2 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2np^2 & 0 & -3 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ . & \ldots\ldots & . & \ldots & \ldots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & -2p^2 & 0 & -(2n+1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & -p^2 & 0 \end{bmatrix}$$

admet les valeurs propres

$$z_k = (2k+1)p \qquad [k=0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm n, -(n+1)].$$

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(80, *rue Spontini, Paris,* 16e.)

ALGÈBRE. — *Sur un théorème de M. P. Schützenberger.*
Note (*) de M. **Jacques Roubaud**, présentée par M. Claude Chevalley.

Dans le cadre des types d'A-algèbres discrètes complètes, introduits en (1), on étend un théorème dû à M. P. Schützenberger.

1. Systèmes associatifs.

1.1. *Notations. Données.* — Soit G un type d'A-algèbres discrètes complètes (1) sur un ensemble Γ, A étant un anneau commutatif intègre, de caractéristique o. Soit $v = v_1 \ldots v_i \ldots v_m$ un mot de V, $\lambda \in \Gamma$. Un *système associatif* S sur Hom (v, γ) consiste en les données suivantes :

a. Un ensemble fini $X = \{x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_m\}$ de morphismes de Hom (v, γ) dits *variables*. $x_i \in X$ est un morphisme homogène, neutre en tous les arguments de v, sauf v_i.

b. Un ensemble Ω de morphismes de $\gamma^2 \to \gamma$, bilinéaires (i. e., si $\alpha \in \Omega$, α est homogène de degré 1 en chaque facteur γ de γ^2). Les éléments de Ω sont les *opérations* du système S.

Nous notons αxy ($\alpha \in \Omega$; $x, y \in X$) le morphisme $\alpha \circ (x, y) : v \to \gamma$.

c. Une relation, dite *relation d'association*, notée $(\alpha, \beta) \mathrm{R} (\gamma, \delta)$ entre couples d'opérations, telle que si $(\alpha, \beta) \mathrm{R} (\gamma, \delta)$; $x, y, z \in X$, alors $\alpha\beta xyz = \gamma x \delta yz$.

Ces données satisfont aux deux conditions ci-dessous :

d. Pour tout couple $(\alpha, \beta) \in \Omega^2$, il existe au moins un couple $(\gamma, \delta) \in \Omega^2$ tel que $(\alpha, \beta) \mathrm{R} (\gamma, \delta)$. Nous choisissons, pour tout $(\alpha, \beta) \in \Omega^2$, un couple $(f_1(\alpha, \beta), f_2(\alpha, \beta))$, en relation d'association avec (α, β), définissant ainsi une application $f = (f_1, f_2) : \Omega^2 \to \Omega^2$, dite *application d'association*.

e. Pour tout $\alpha \in \Omega$, l'application $f_\alpha : \Omega \to \Omega$, déduite de f, qui, à $\beta \in \Omega$ associe $f_2(\alpha, \beta)$ est périodique au sens suivant : si nous considérons les itérées de f_α, il existe deux entiers $e(\alpha)$ et $n(\alpha)$ tels qu'on ait $f_\alpha^{e(\alpha)+n(\alpha)} = f_\alpha^{e(\alpha)}$. (Notons que cette condition est toujours remplie si Ω est de cardinal fini.)

1.2. *Formules.* — Nous noterons F le plus petit sous-ensemble de Hom(v, γ) tel que : *a.* si $x \in X$, $x \in F$; *b.* si $\sigma, \tau \in F$; $\alpha \in \Omega$, $\alpha\sigma\tau \in F$. Un élément de F sera une *formule*. Toute formule peut s'écrire sous la forme $\alpha\sigma_1\sigma_2$, où $\alpha \in \Omega$; σ_1, σ_2 sont des formules. Si $\sigma, \tau, \varphi \in F$; $\alpha, \beta, \gamma, \delta \in \Omega$; $(\alpha, \beta) \mathrm{R} (\gamma, \delta)$, alors $\alpha\beta\sigma\tau\varphi = \gamma\sigma\delta\tau\varphi$. Si l'on se donne, pour tout $\sigma \in F$, un scalaire $u_\sigma \in A$, la somme $u = \sum_{\sigma \in F} u_\sigma \sigma$ est définie. Nous noterons A [[F]], l'ensemble des morphismes $u \in$ Hom (v, γ), ainsi obtenus.

1.3. *Systèmes d'équations dans* Hom (φ, γ). — Un *système d'équations* dans Hom (φ, γ) consiste en la donnée de p morphismes $f_i (1 \leq i \leq p)$ de $\gamma^p \varphi \rightarrow \gamma$ tels que :

a. les morphismes f_i satisfont aux conditions du théorème énoncé en [(1), n° 2.2];

b. si X' désigne la réunion de X et de l'ensemble des projections canoniques X_i de $\gamma^p \varphi$ sur ses facteurs γ, F' l'ensemble des formules dans Hom $(\gamma^p \varphi, \gamma)$, déduites de X' et de Ω, tout f_i appartient à A[[F']]; les morphismes g_i correspondant aux f_i [(1), n° 2.2] sont les *coordonnées de la solution du système.*

Nous dirons qu'un morphisme $u \in$ A[[F]] est *algébrique* s'il existe un système d'équations (f_i) dans Hom (φ, γ) tel que u soit une coordonnée de la solution de ce système, et si de plus la condition suivante est satisfaite :

c. pour $1 \leq i \leq p$, f_i appartient à $\check{\text{Hom}}(\gamma^p \varphi, \gamma)$ [(1), n° 2.1].

Un système d'équations vérifiant *c* sera dit *algébrique*. Par abus de notation, nous écrivons

$$X_i = \lambda_0 \sigma'_{i,0} + \ldots + \lambda_{n_i} \sigma'_{i,n_i} \quad (1 \leq i \leq p); \qquad \sigma'_{i,k} \in X', \quad \lambda_k \in A \quad (0 \leq k \leq n_i),$$

un système algébrique, X_i également une coordonnée de la solution.

1.4. *Quasi-inverses.* — Soit $\alpha \in \Omega$, $u \in$ A[[F]]; le quasi-inverse droit u^α de u pour α est le morphisme $u^\alpha = u + \alpha u u + \alpha\alpha u u u + \ldots$, $u^\alpha \in$ A[[F]]. Il est solution de l'équation $u^\alpha = u + \alpha u^\alpha u$; on définit aussi le *quasi-inverse gauche* ${}^\alpha u$ de u, par l'équation

$${}^\alpha u = u + \alpha u {}^\alpha u, \qquad {}^\alpha u = u + \alpha u u + \alpha u \alpha u u + \ldots, \qquad {}^\alpha u \in A[[F]].$$

Notons qu'on n'a pas, en général, ${}^\alpha u = u^\alpha$.

2. Morphismes rationnels.

2.1. Définition. — Un *morphisme rationnel droit* est un élément du plus petit sous-ensemble T de A [[F]] tel que :

(i) $x \in X \Rightarrow x \in T$;

(ii) $r, s \in T$; $a, b \in A$; $\alpha \in \Omega \Rightarrow ar + bs, \alpha rs \in T$;

(iii) $r \in T, \alpha \in \Omega \Rightarrow r^\alpha \in T$.

On note R_d l'ensemble des morphismes rationnels droits.

2.2. *Systèmes d'équations linéaires droits.* — Un *système d'équations linéaire droit* s'écrit

$$u_i = r_{i,0} + \sum_{j,\alpha} \alpha r_{i,j,\alpha} u_j \qquad (1 \leq i \leq n; \alpha \in \Omega);$$

$r_{i,j,\alpha} = 0$ sauf pour un nombre fini d'opérations $\alpha \in \Omega$; $r_{i,0}$; $r_{i,j,\alpha} \in R_d$ pour tous i, j, α.

2.3. *Représentation matricielle des formules.* — Soient p, n deux entiers $\geqq 1$, $(\alpha_1, \ldots, \alpha_q, \ldots, \alpha_p)$ des opérations de Ω. On se donne, pour tout $x \in X$, $p+1$ matrices (n, n) à coefficients dans A,

$$\mu x = (\mu^0 x, \ldots, \mu^q x, \ldots, \mu^p x).$$

Si x, $y \in X$ et pour tout indice q, nous posons

$$\mu \alpha_q x y = (\mu^q x \mu^{q'} y) \qquad (0 \leqq q' \leqq p).$$

Soit maintenant x, y, $z \in X$; q, q' deux indices, $1 \leqq q \leqq p$, $1 \leqq q' \leqq p$. Nous posons

$$\mu^{q''} \alpha_q x \alpha_{q'} y z = \mu^q x \mu^{q'} y \mu^{q''} z.$$

Nous posons ensuite

$$\mu^{q''} \alpha_q \alpha_{q'} x y z = \mu^{q''} \alpha_{f_1(q,q')} x \alpha_{f_2(q,q')} y z = \mu^{f_1(q,q')} x \mu^{f_2(q,q')} y \mu^{q''} z.$$

On prolonge ensuite cette définition à toute formule $\alpha \in F$ par récurrence sur le nombre d'opérations qui interviennent. Si $\sigma = \alpha_q \sigma_1 \sigma_2$, ou bien σ_1 est une variable, $\sigma_1 \in X$, alors $\mu^{q'} \sigma = \mu^q \sigma_1 \mu^{q'} \sigma_2$; sinon, $\sigma_1 = \alpha_{q'} \tau_1 \tau_2$ et σ s'écrit aussi $\alpha_{f_1(q,q')} \tau_1 \alpha_{f_2(q,q')}$.

2.4. *Caractérisation des morphismes rationnels.*

Théorème (Kleene). — *Soit* $u \in A[[F]]$, $u = \sum_{\sigma \in F} u_\sigma \sigma$, *un morphisme; les trois conditions suivantes sont équivalentes :* (i) $u \in R_d$; (ii) *u est la première coordonnée de la solution d'un système linéaire droit;* (iii) *il existe une représentation matricielle* μ_u *des formules, telle que* $u_\sigma = \mu_u^0 \sigma_{1,n}$.

3. Produit hadamarien dans A[[F]].

3.1. Définition. — Soient $u = \sum_{\sigma \in F} u_\sigma \sigma$, $v = \sum_{\tau \in F} v_\tau \tau$, deux morphismes de A[[F]].

On appelle *produit hadamarien* de u par v et l'on note $u \odot v$ le morphisme $w = \sum_{\varphi \in F} w_\varphi \varphi$ de A[[F]] défini par $w_\varphi = u_\varphi v_\varphi$.

3.2. *Produit hadamarien de morphismes algébriques et rationnels.*

Théorème (Schützenberger) ([2]). — *Si u est algébrique, v rationnel droit,* $u \odot v$ *est algébrique. Si u et v sont rationnels droits,* $u \odot v$ *est rationnel droit.*

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) J. Roubaud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3005.

(2) M. P. Schützenberger, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 13, n° 6, 1962, p. 885-890.

(56, *rue Notre-Dame-de-Lorette, Paris,* 9e.)

TOPOLOGIE GÉNÉRALE. — *Construction d'un feuilletage au-dessus d'un pseudogroupe.* Note (*) de M. **Gérard Joubert**, présentée par M. Henri Villat.

Construction d'un feuilletage topologique localement simple (T, T′) admettant un ouvert simple ω tel que l'espace transverse $\breve{\omega}$ soit homéomorphe à un espace topologique donné E, et que le groupoïde transverse d'holonomie de (T, T′) relatif à ω soit le groupoïde des jets locaux d'un pseudogroupe donné d'homéomorphismes locaux de E.

1. Construction d'un feuilletage topologique.

Soit $\gamma^{\cdot}$ un pseudogroupe d'homéomorphismes locaux d'un espace topologique E ayant les propriétés suivantes : 1° $\gamma^{\cdot}$ est un sous-pseudogroupe faible du pseudogroupe de tous les homéomorphismes locaux de E ([3]); 2° il est saturé par induction; 3° la classe de ses unités $\gamma^{\cdot}_0$ est la classe des ouverts de E [on notera B(x) la classe des voisinages ouverts d'un point $x\in$ E et α, β les applications sources et but dans $\gamma^{\cdot}$).

Soit $(\tilde{X}, p)$ un revêtement simplement connexe d'un espace topologique X connexe et localement connexe et G le groupe des automorphismes de $(\tilde{X}, p)$.

Définition 1. — Soit $y\in\tilde{X}$; un voisinage ouvert V de y sera dit *normal* si p(V) est un ouvert de X tel que chaque composante connexe de $\overset{-1}{p}(p(V))$ soit appliquée homéomorphiquement par p sur p(V), et si V est l'une de ces composantes connexes [on notera $B^n(y)$ la classe des voisinages normaux de y].

Soit F le produit E×X et $\mathcal{T}$ la topologie sur F produit de celles de E et de X.

Soit $f\in\gamma^{\cdot}$, U $=\alpha(f)$ et $s\in$ G; alors, au couple (f, s) on peut associer un homéomorphisme local f_s de F en posant

$$f_s(x, y) = (f(x), s(y)) \quad \text{si} \quad x\in U \quad \text{et} \quad y\in\tilde{X}.$$

Soit $(\mathcal{A}^0(G), \sqsupset)$ le groupoïde inductif des atlas de G [(5), (6)] et $\varphi = (\mathcal{A}^0(G), \underline{\varphi}, \gamma^{\cdot})$ un foncteur ordonné quasi-inductif (2).

Proposition 1. — *La classe* Γ *des homéomorphismes locaux f_s de* F *associés aux couples (f, s) tels que $f\in\gamma^{\cdot}$ et $s\in\underline{\varphi}(f)$ est un pseudogroupe.*

Soit $\mathcal{T}'$ la topologie sur F somme des topologies des sous-espaces de F de forme $\{x\}\times\tilde{X} = \tilde{X}_x$, si $x\in$ E.

Soit R la relation d'équivalence sous-jacente à Γ, F′ = F/R l'ensemble quotient, T et T′ les topologies quotients de $\mathcal{T}$ et $\mathcal{T}'$ respectivement.

Théorème 1. — *Si φ est bien fidèle,* (T, T′) *définit sur* F′ *un feuilletage topologique localement simple* (1).

$(\mathcal{T}, \mathcal{T}')$ définit sur F un feuilletage simple dont les feuilles sont les sous-espaces $\tilde{X}_x$, si $x\in$ E.

Soit $x \in E$, $y \in \tilde{X}$, $U \in B(x)$, $V \in B''(y)$; alors q est isomorphisme de $(\mathcal{E}, \mathcal{E}')_{U\times V}$ sur $(T, T')_{q(U\times V)}$.

[On notera ce feuilletage $(E, \gamma^{\cdot}, \varphi, \tilde{X})$.]

Proposition 2. — *Tout sous-espace $\tilde{X}_x$ de F est un revêtement normal pour la projection q d'une feuille de F'; le groupe des automorphismes de ce revêtement étant* $S_x = \bigcup_{f\in\gamma^{\cdot}_x} \underline{\varphi}(f)$, *si $\gamma^{\cdot}_x$ est classe des $f \in \gamma^{\cdot}$ tels que $f(x) = x$.*

2. Holonomie de ce feuilletage.

Définition 2. — On appellera *chaîne simple normale* toute suite $C = (V_n, \ldots, V_1)$ d'ouverts normaux de $\tilde{X}$ telle que pour tout $i < n$ on ait $V_i \sqsubset V_{i+1}$ ou $V_i \sqsupset V_{i+i}$. A cette chaîne C et à un ouvert U de E on peut associer une chaîne pure C'_U de F' en posant $W'_i = q(U\times V_i)$ et $C'_U = (W'_n, \ldots, W'_1)$; cette chaîne pure sera dite *normale* (2).

[Si $D = (O_p, \ldots, O_1)$ est une chaîne pure de F' on notera I(D) l'isomorphisme canonique associé à cette chaîne pure.]

Soit $(H', <)$ le groupoïde d'holonomie de (T, T'); alors $(H', <)$ est un groupoïde ordonné régulier (2) et tout élément de H' est un triplet $(O^{\star}, f', O)$ tel que $O^{\star}$ et O soient des ouverts simples reliés par une chaîne pure D de F', et $f' = I(D)$.

Soit $V^{\star}$ un ouvert normal de $\tilde{X}$, $\omega = E\times V^{\star}$ et $\omega' = q(\omega)$. Alors ω est un ouvert simple de (T, T') dont l'espace transverse s'identifie à E. Soit $H'(\omega)$ le sous-groupoïde de H' formé des triplets $(O^{\star}, f, O)$ tels que O et $O^{\star}$ soient saturés dans ω'; soit $\gamma^{\cdot}_{\omega}$ le pseudogroupe transverse d'holonomie de (T, T') relatif à ω' et Φ l'isomorphisme ordonné de $H'(\omega)$ sur $\gamma^{\cdot}_{\omega}$ (1).

Proposition 3. — *Soit $f \in \gamma^{\cdot}$ et $U = \alpha(f)$; alors il existe une chaîne pure normale $C'_U = (W'_n, \ldots, W'_1)$ telle que si $f' = I(C'_U)$, on ait*

$$T = (W'_n, f', W'_1) \in H'(\omega) \quad \text{et} \quad \underline{\Phi}(T) = f.$$

Proposition 4. — *Quel que soit $g \in \gamma^{\cdot-1}_{\omega}$ et $x \in \alpha(g)$ il existe $U \in B(x)$ tel que $gU \in \gamma^{\cdot}$ (gU étant le pseudoproduit de g et U).*

La démonstration de cette proposition repose sur le lemme suivant :

Lemme. — *Soit $D = (O_p, \ldots, O_1)$ une chaîne pure de F' et soit $g' = I(D)$. Soient $z_1 \in O_1$ et $z_p \in O_p$ reliés par D et soit $(x, y) \in F$ tel que $q(x, y) = z$. Alors il existe une chaîne pure normale $C'_U = (W'_n, \ldots, W'_1)$, avec $C = (V_n, \ldots, V_1)$ et $W'_i = q(U\times V_i)$ telle que :*

1° $x \in U$, $y \in V_1$ et il existe $y_n \in V_n$ tel que $q(x, y_n) = z_n$;

2° si $f' = I(C'_U)$, on a $(W_n, f', W_1) < (O_p, g', O_1)$.

Proposition 5. — *$\gamma^{\cdot}_{\omega}$ et $\gamma^{\cdot}$ ont même groupoïde de jets.*

Cette proposition résulte des propositions 3 et 4.

Théorème 2. — *Soit $\gamma^{\cdot}$ un pseudogroupe d'homéomorphismes locaux d'un espace topologique E, ayant les propriétés 1, 2, 3.*

Soit M$^{\cdot}$ *un sous-groupoïde majorant de* $\gamma^{\cdot}$ *et* G_M *une* $(\mathcal{F}_g, \mathcal{G})$ *projection de* M$^{\cdot}$ [5]; *alors, comme* G_M *peut être réalisé comme groupe des automorphismes d'un revêtement universel* $(\tilde{X}, p)$ *d'un espace topologique* X *connexe et localement connexe, il existe un feuilletage* (T, T') *localement simple admettant un ouvert simple* ω' *tel que :*

1° *l'espace transverse* $\breve{\omega}'$ *de* ω' *soit homéomorphe à* E;

2° *si l'on identifie* $\breve{\omega}'$ *à* E, *alors le groupoïde transverse d'holonomie* $\tilde{\gamma}_{\omega'}$ *de* (T, T') *relatif à* ω' *est identique au groupoïde de jets du pseudogroupe* $\gamma^{\cdot}$.

Le théorème 5 et les propositions 11 et 12 de [5] montrent qu'il existe un foncteur ordonné quasi-inductif bien fidèle $\varphi = (\mathcal{A}^0(G_M), \underline{\varphi}, \gamma^{\cdot})$. On peut alors, compte tenu de l'hypothèse sur G_M, construire par la méthode utilisée dans 1 le feuilletage $(E, \gamma^{\cdot}, \varphi, \tilde{X})$ qui a, d'après les résultats de 2, les propriétés requises.

3. Propriétés particulières de $(T, T') = (E, \gamma^{\cdot}, \varphi, \tilde{X})$.

Théorème 3. — *Le déroulement faible* $F'^{*}(\omega)$ *du feuilletage* (T, T') *est isomorphe au feuilletage* $(T_0, T'_0) = (E, \gamma^{\cdot}_0, \varphi_0, \tilde{X})$ *si* φ_0 *est la restriction de* φ *à* $\gamma^{\cdot}_0$.

Proposition 6. — *L'espace transverse* $\breve{F}'$ *de* (T, T') *est homéomorphe à l'espace* E/ρ, *où* ρ *est la relation d'équivalence sous-jacente à* $\gamma^{\cdot}$.

Soit $\mathcal{T}''$ la topologie sur F somme des topologies des sous-espaces $E \times \{y\} = Ey$, si $y \in \tilde{X}$, et soit T'' la topologie sur F' quotient par R de la topologie $\mathcal{T}''$.

Théorème 4. — *Si* E *est connexe et localement connexe et si* $\bigcup_{f \in \gamma^{\cdot}} \underline{\varphi}(f)$ *est un système de générateurs de* G, *alors* (T', T'') *définit sur* F' *un feuilletage simple, supplémentaire au feuilletage* (T, T') [1]; *l'espace transverse* $\breve{F}''$ *de ce feuilletage est homéomorphe à* X.

Proposition 7. — *Si* E *et* X *sont des variétés topologiques respectivement à* p *et* $n-p$ *dimensions, alors* F' *est une variété à* n *dimension et* (T, T') *définit sur* F' *une structure de variété feuilletée de codimension* p [4].

4. Cas particuliers. — Si $\gamma^{\cdot}$ est obtenu en saturant par induction un groupe H d'automorphismes de E et s'il existe un homomorphisme π de G sur H, alors les résultats de [5] montrent qu'il existe un foncteur $\varphi = (\mathcal{A}_0(G), \underline{\varphi}, \gamma^{\cdot})$ tel que la relation R associée au pseudogroupe Γ, construit à partir de γ et de φ soit la relation suivante :

$$(x, y) \sim (x', y') \bmod R$$
$$\text{si et seulement si il existe } s \in G \text{ tel que } x' = s(x) \quad \text{et} \quad y' = (\pi(s)).$$

On retrouve ainsi un résultat classique [4].

Remarque. — Les démonstrations complètes des propositions ci-dessus se trouvent dans [7].

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) CH. EHRESMANN, *Structures feuilletées* (*Proceedings of the fifth Canadian Math. Congress*, 1961, p. 109-172).

(2) CH. EHRESMANN, *Ann. Inst. Fourier*, 14, fasc. 1, 1964, p. 206.

(3) CH. EHRESMANN, *Élargissement de catégories*, Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle, 3, 1961.

(4) A. HAEFLIGER, *Ann. Scuola Normali sup. Pisa*, 3e série, 16, fasc. 4, 1962.

(5) G. JOUBERT, *Sur les groupoïdes fonctoriellement ordonnés obtenus par localisation d'un groupe*, Séminaire de Topologie et de Géométrie différentielle, dirigé par Ch. Ehresmann, octobre 1965 (à paraître).

(6) G. JOUBERT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 623.

(7) G. JOUBERT, *Sur la construction d'un feuilletage au-dessus d'un pseudogroupe*, Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle, dirigé par Ch. Ehresmann, octobre 1965 (à paraître).

(9, *rue J.-Renaud, Dijon, Côte-d'Or.*)

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Esquisse d'une théorie axiomatique de l'effilement et de la capacité.* Note (*) de M. **Bent Fuglede**, transmise par M. Henri Cartan.

Une partie substantielle de la théorie classique de l'effilement s'étend à des cas plus généraux dans lesquels le principe habituel de l'enveloppe inférieure peut tomber en défaut. La théorie présentée ici s'applique en particulier aux potentiels d'ordre α quelconque dans R^n.

0. *Notations.* — Soit X un espace topologique, et $\mathcal{F}^+$ l'ensemble des applications $f : X \to [0, +\infty]$. Désignons par $\mathcal{G}$ l'ensemble des fonctions s. c. i. (semi-continues inférieurement) appartenant à $\mathcal{F}^+$, et par $\mathcal{H}_0$ l'ensemble des fonctions finies, à support compact, et s. c. s. (semi-continues supérieurement) de $\mathcal{F}^+$. Pour tout ensemble $A \subset X$ on désigne par 1_A la fonction caractéristique de A.

1. Capacitance et capacité. — Soit X un espace localement compact. Une application croissante $h \to c(h)$ de $\mathcal{H}_0$ dans $[0, +\infty[$ sera appelée une *capacitance* sur X si c est *sous-additive* et positivement *homogène*, i. e.

$$c(h_1 + h_2) \leqq c(h_1) + c(h_2), \qquad c(ah) = a.c(h),$$

pour h_1, h_2, $h \in \mathcal{H}_0$, $a \in [0, +\infty[$. La capacitance inférieure (resp. supérieure) d'une fonction $f \in \mathcal{F}^+$ se définit respectivement par

$$c_*(f) = \sup\{c(h) \mid h \in \mathcal{H}_0, h \leqq f\}, \qquad c^*(f) = \inf\{c_*(g) \mid g \in \mathcal{G}, g \geqq f\}.$$

On dit que f est *capacitable* si $c^*(f) = c_*(f)$ [et l'on pose alors $c(f) = c^*(f)$]. Les fonctions de $\mathcal{G}$ ou de $\mathcal{H}_0$ sont capacitables. c^* est *dénombrablement sous-additive* sur $\mathcal{F}^+$ (et croissante et positivement homogène).

L'application $K \to c(K) = c(1_K)$ (K compact, $K \subset X$) est une *capacité* au sens de Choquet. On a

$$c_*(A) = c_*(1_A), \qquad c^*(A) = c^*(1_A),$$

pour tout $A \subset X$ avec la définition habituelle de $c_*(A)$ et $c^*(A)$. Une fonction f sera dite *quasi continue* si, pour tout $\varepsilon > 0$, il existe un ouvert $\omega \subset X$ tel que $c(\omega) < \varepsilon$, et que la restriction de f à $X \setminus \omega$ soit continue (finie ou non). On définit d'une manière pareille les notions d'ensemble *quasi ouvert, quasi fermé* et *quasi compact* ([1]). L'expression *quasi partout* (q. p.) signifie : partout sauf dans un ensemble E tel que $c^*(E) = 0$.

Lemme 1. — *Si* X *possède une base dénombrable, tout ensemble* $\mathfrak{A} \subset \mathcal{F}^+$ *de fonctions* quasi continues *contient une partie dénombrable* $\{f_n\}$ *telle que, pour tout* $f \in \mathfrak{A}$, *on a* $f \geqq \inf f_n$ *quasi-partout.*

2. Ensembles polaires. Ensembles effilés. — Soit X un espace topologique, et $\mathfrak{U}$ un *cône convexe* contenu dans $\mathcal{G}$. On appelle *polaire* tout ensemble E pour lequel il existe $u \in \mathfrak{U}$ tel que $u = +\infty$ partout sur E.

On va étudier la *topologie fine* sur X par rapport à $\mathcal{U}$. Un ensemble $A \subset X$ sera dit *effilé* en $x \in X$ lorsque x est un point finement isolé de $A \cup \{x\}$; si $x \in A$, on suppose de plus $\{x\}$ polaire. On pose $e(A) = \{x \in X \mid A$ est effilé en $x\}$. On désigne par $\tilde{A}$ l'adhérence fine de A.

3. Axiomes. — Soit X localement compact à base dénombrable. Soit c une capacitance sur X, et $\mathcal{U}$ un cône convexe contenu dans $\mathcal{G}$. On étudiera les axiomes suivants et leurs conséquences.

I. Pour tout ensemble polaire E et tout point $x \notin E$ il existe $u \in \mathcal{U}$ tel que $u = +\infty$ partout sur E tandis que $u(X) < +\infty$.

II. Pour tout $u \in \mathcal{U}$, on a $c(u) < +\infty$. Pour tout $f \in \mathcal{F}^+$, on a

$$c^*(f) = \inf\{c(u) \mid u \in \mathcal{U},\ u \geqq f\}.$$

III. Tout ensemble est *ineffilé* quasi partout dans lui-même.

IV. Toute fonction $u \in \mathcal{U}$ est quasi continue.

On définit la *réduite* ([2]), R_f, et la « quasi-réduite », R'_f, de $f \in \mathcal{F}^+$ par

$$R_f(x) = \inf\{u(x) \mid u \in \mathcal{U},\ u \geqq f\},$$
$$R'_f(x) = \inf\{u(x) \mid u \in \mathcal{U},\ u \geqq f \quad \text{q. p.}\}.$$

Lemme 2. — *Sous l'hypothèse des axiomes* I *et* II *on a :*

(*a*) E *polaire* $\Leftrightarrow c^*(E) = 0 \Rightarrow$ E *est partout effilé.* (La dernière implication peut être renversée lorsqu'on ajoute l'axiome III.)

(*b*) $c^*(\tilde{A}) = c^*(A)$ *pour tout* $A \subset X$. (On a un énoncé analogue pour les fonctions.)

(*c*) $R'_f(x) \geqq \limsup$ fine $f(y)$ *pour* $y \to x$, $y \neq x$.

(*d*) *L'axiome* III *équivaut à dire que* $R'_f = R_f$ *q. p. quel que soit* $f \in \mathcal{F}^+$.

Corollaire. — *Soit* $A \subset X$, $u \in \mathcal{U}$, $f \in \mathcal{F}^+$, f *finement s. c. i. Alors* $u \geqq f$ *q. p. dans* A *entraîne* $u \geqq f$ *dans* A, *sauf au plus dans* $A \cap e(A)$.

Théorème 3. — *Sous l'hypothèse des axiomes* I *et* II *on a :*

(*a*) *Toute fonction quasi continue est finement continue quasi partout.*

(*b*) *Tout ensemble quasi ouvert (quasi fermé) diffère de son intérieur fin (adhérence fine) par un ensemble polaire.*

Théorème 4. — *Sous l'hypothèse des axiomes* I *et* II, *les conditions suivantes entraînent en tout la validité de l'axiome* III :

(i) *L'effilement est toujours fort au sens de Brelot* ([2]).

(ii) *Il existe une constante* $k \geqq 1$ *telle qu'on peut associer à toute suite de fonctions* $u_n \in \mathcal{U}$ *une fonction* $u \in \mathcal{U}$ *pour laquelle*

$$\inf u_n \geqq u \quad \textit{partout}, \qquad \inf u_n \leqq k.u \quad \textit{quasi partout}.$$

Théorème 5. — *Sous l'hypothèse de tous les axiomes* I, II, III, IV *on a*

(*a*) *Toute fonction finement continue q. p. est quasi continue.*

(*b*) *Tout ensemble finement ouvert (fermé) est quasi ouvert (fermé).*

(*c*) *Pour tout* $A \subset X$ *et tout* $\varepsilon > 0$ *il existe un ouvert* $\omega \subset X$ *tel que* $e(A) \subset \omega$ *et que* $c^*(A \cap \omega) < \varepsilon$ ([3]).

(*d*) *Pour toute suite décroissante d'ensembles* A_n *contenus dans un ensemble quasi compact on a* (⁴)

$$\lim c^*(A_n) = c(\cap \tilde{A}_n).$$

4. Applications a la théorie du potentiel. — Considérons à titre d'exemple les noyaux d'ordre α sur $X = R^n$,

$$G(x, y) = |x - y|^{\alpha - n} \qquad (x, y \in R^n, 0 < \alpha < n).$$

Désignons par $\mathfrak{M}^+$ l'ensemble des mesures positives sur R^n. Le potentiel $G\mu$ et l'énergie $G(\mu, \mu)$ d'une mesure $\mu \in \mathfrak{M}^+$ sont définis par

$$G\mu(x) = \int G(x, y)\, d\mu(y), \qquad G(\mu, \mu) = \int G\mu\, d\mu.$$

Théorème 6. — *Les axiomes* I, II, III, IV (*ainsi que les conditions* (i), (ii) *du théorème* 4) *sont remplis pour tout noyau d'ordre* α *dans chacun des cas suivants :*

(A) *Potentiels des mesures bornées; capacitance ordinaire.* — On pose

$$\mathfrak{U} = \{ G\lambda \mid \lambda \in \mathfrak{M}^+, \lambda(X) < +\infty \},$$

$$c(h) = \max \left\{ \int h\, d\mu \mid \mu \in \mathfrak{M}^+, G\mu \leqq 1 \text{ partout} \right\}.$$

(B) *Potentiels d'énergie finie; capacitance énergétique.* — On pose

$$\mathfrak{U} = \{ G\lambda \mid \lambda \in \mathfrak{M}^+, G(\lambda, \lambda) < +\infty \},$$

$$c(h) = \max \left\{ \int h\, d\mu \mid \mu \in \mathfrak{M}^+, G(\mu, \mu) \leqq 1 \right\}.$$

On trouve $c(G\lambda) = \lambda(X)$ $\left[\text{resp. } c(G\lambda) = G(\lambda, \lambda)^{\frac{1}{2}}\right]$, dans ces deux cas. De plus, $c^*(A) < +\infty \Leftrightarrow A$ est contenu dans un ensemble quasi compact. Les ensembles polaires et la topologie fine (donc aussi la notion d'effilement) sont les mêmes pour les deux classes $\mathfrak{U}$ et encore les mêmes pour la classe des potentiels $G\lambda \not\equiv +\infty$, $\lambda \in \mathfrak{M}^+$. Rappelons que les principes habituels de domination et de l'enveloppe inférieure ne sont valables que pour $\alpha \leqq 2$. Tous ces résultats s'étendent à une classe vaste de noyaux satisfaisant à un *principe de domination dilaté*.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(¹) *Voir* B. Fuglede, *Ann. Inst. Fourier*, 15, fasc. 1, 1965, p. 65-87.

(²) *Voir* M. Brelot, *Annali di Matematica*, 57, 1962, p. 77-96.

(³) Dans les cas classiques ce résultat [qui contient (*a*) et (*b*)] se trouve dans G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 91-101.

(⁴) Pour des cas classiques, *voir* M. Brelot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2683-2685.

(*Universitetets Matematiske Institut, Universitetsparken 5, Copenhague, Danemark.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur quelques conditions d'intégrabilité pour certains systèmes d'équations aux dérivées partielles.* Note (*) de M. **Waldyr Oliva**, présentée par M. René Garnier.

On définit un certain type de système d'équations aux dérivées partielles (SEDP) normal. Le théorème 1 montre que les prolongements semi-holonomes [2] successifs d'un (SEDP) normal sont des (SEDP) qui se fibrent les uns sur les autres. A chaque section locale au-dessus d'un ouvert d'un (SEDP) normal à valeurs dans son prolongement semi-holonome correspond un système de Pfaff. Si ce système est complètement intégrable, le théorème 2 montre que ses feuilles définissent des solutions du (SEDP) donné. On définit un (SEDP) k-compatible. Les théorèmes 3 et 4 montrent que les systèmes de Mayer-Lie [[4], [5]] et les systèmes analytiques de König [6] qui sont 1-compatibles et les (SEDP) normaux 2-compatibles sont intégrables.

Soit (V_n, V_m, π) une fibration, c'est-à-dire π est une application différentiable, d'une variété V_m sur une variété V_n, de rang maximal. Par $J^r(V_n, V_m, \pi)$ on note la variété des r-jets [1] des sections locales de V_n dans V_m par rapport à π et $\bar{p}(r-1)$ indique la projection canonique de $J^r(V_n, V_m, \pi)$ sur $J^{r-1}(V_n, V_m, \pi)$, $r \geqq 1$. Le noyau de la différentielle de $\bar{p}(r-1)$ au point X de $J^r(V_n, V_m, \pi)$ est l'espace vectoriel $K(r, X)$. Si S est une sous-variété de $J^r(V_n, V_m, \pi)$, pour chaque X de S on définit le sous-espace $K(S, X)$ de l'espace tangent à S au point X formé par les vecteurs T de $K(r, X)$ tels que $T(F) = 0$ pour toute fonction réelle différentiable F, définie au voisinage de X dans $J^r(V_n, V_m, \pi)$, dont la restriction à S a un germe nul au point X. On va supposer désormais que la variété V_m est un produit $V_m = V_n \times V_p$ et que π est la projection canonique de $V_n \times V_p$ sur V_n. On remarque aussi que la variété $J^r(V_n, V_p)$ de tous les r-jets de V_n dans V_p s'identifie à $J^r(V_n, V_m, \pi)$.

Définition 1. — *Un système d'équations aux dérivées partielles (SEDP) normal d'ordre r à n variables indépendantes et p fonctions inconnues est une sous-variété* S *de* $J^r(V_n, V_m, \pi)$ *telle que :* (i) *la dimension de* $K(S, X)$ *est constante quand* X *parcourt* S. (ii) *l'application source* α *de* S *dans* V_n *est surjective et de rang maximal. Une solution de* S *est une section* f *de* V_n *dans* V_m *par rapport à* π, *définie dans un ouvert* U *de* V_n, *telle que les r-jets de* f *de source dans* U *appartiennent à* S.

Remarque. — Si S est une sous-variété de $J^r(V_n, V_m, \pi)$ qui se fibre sur une sous-variété de $J^{r-1}(V_n, V_m, \pi)$ par rapport à $\bar{p}(r-1)$, $K(S, X)$ coïncide avec l'espace tangent au point X à la fibre de S qui passe par X.

On sait que $J^r(V_n, V_m, \pi)$ s'identifie d'une façon canonique à une sous-variété régulière de la variété $\bar{J}^r(V_n, V_m)$ des jets semi-holonomes d'ordre r de V_n dans V_m [2]. Au moyen de ce plongement I, à toute sous-variété de $J^r(V_n, V_m, \pi)$ correspond une sous-variété de $\bar{J}^r(V_n, V_m)$.

Proposition 1. — *A tout (SEDP) normal* S *dans* $J^r(V_n, V_m, \pi)$ *correspond un (SEDP)* I(S) *d'ordre* 1 *dans* $\bar{J}^r(V_n, V_m)$. *A chaque solution* f *de* S *est associée la solution* $\bar{f} = j^1(j^1(j^1 \ldots j^1 f))$ *de* I(S) *et toute solution* $\bar{f}$ *de* I(S)

est de cette forme et provient d'une solution f de S. *On dit souvent que f est une solution holonome de* S *tandis que $\bar{f}$ est dite semi-holonome.* ($j^1 f$ *est défini par la formule* $j^1 f(x) = j^1_x f$; *par induction on pose* $j^1(j^1 f)(x) = j^1_x(j^1 f)$, *et ainsi de suite*).

Il convient de remarquer que, localement, les points de $\bar{J}^r(V_n, V_m)$ qui sont holonomes et, de plus, qui appartiennent à $I(J^r(V_n, V_m, \pi))$, sont obtenus en imposant que les coordonnées canoniques $p^i_{j_1, j_2, \ldots, j_k}$ ($1 \leq i \leq p$; $1 \leq j_1, \ldots, j_k \leq n$; $1 \leq k \leq r$) de $\bar{J}^r(V_n, V_m)$ ([3]) soient symétriques par rapport aux indices $j_1, \ldots, j_k$.

Soit maintenant F une fonction réelle différentiable définie dans un ouvert V de $\bar{J}^r(V_n, V_m)$, V se projetant sur un ouvert de V_n avec des coordonnées (x_j) ($1 \leq j \leq n$); soit p^r la projection canonique de $\bar{J}^{r+1}(V_n, V_m)$ sur $\bar{J}^r(V_n, V_m)$. On peut définir n fonctions $D_j F$ sur $(p^r)^{-1} V$ de la façon suivante : si $Y = j^1_a g$ est un élément de $(p^r)^{-1} V$ on pose

$$D_j F(Y) = \left(\frac{\partial}{\partial x_j}(F.g)\right)_a \qquad (j = 1, \ldots, n).$$

Étant donnée une sous-variété M de $\bar{J}^r(V_n, V_m)$, on sait définir ([2]) son prolongement semi-holonome $\bar{P}(M)$, ensemble des éléments $j^1_a g$ de $\bar{J}^{r+1}(V_n, V_m)$, où g est une section dans $\bar{J}^r(V_n, V_m)$ au-dessus d'un ouvert U de V_n telle que $g(U)$ est dans M. La partie P(M) de $\bar{P}(M)$ qui est holonome s'appelle le prolongement holonome de M. En général P(M) et même $\bar{P}(M)$ peuvent être vides. Pour chaque point X de M, il existe un ouvert coordonné V de X dans $\bar{J}^r(V_n, V_m)$ et des fonctions $F_1, \ldots, F_t$ sur V tels que l'ensemble W^r des points de V qui annulent $F_1, \ldots, F_t$ est un voisinage coordonné de X dans M. Si, de plus, M est telle que (M, V_n, α) est une fibration, on peut démontrer le résultat suivant :

Proposition 2. — *L'ensemble* W^{r+1} *des points de* $\bar{P}(M)$ *qui se projettent sur* W^r *est formé par les points de* $(p^r)^{-1} V$ *qui annulent* $F_u . p^r$ *et* $D_j F_u$ ($1 \leq u \leq t$; $1 \leq j \leq n$).

Soit S un (SEDP) normal d'ordre r; on peut donc parler de $\bar{P}(I(S))$ dans $\bar{J}^{r+1}(V_n, V_m)$. Puisque la dimension de K(S, X) est constante, on peut, en utilisant le théorème des fonctions implicites et la proposition 2, démontrer le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soit* S *un* (*SEDP*) *normal d'ordre r dans* $J^r(V_n, V_m, \pi)$ *et* I(S) *son image semi-holonome dans* $\bar{J}^r(V_n, V_m)$. *Alors le prolongement semi-holonome* $\bar{P}(I(S))$ *de* I(S) *est une sous-variété de* $\bar{J}^{r+1}(V_n, V_m)$ *et le triplet* $(\bar{P}(I(S)), I(S), p^r)$ *est une fibration.*

Remarques :

a. On ne peut pas savoir si les hypothèses du théorème 1 entraînent que le prolongement holonome P(S) de S est une variété ou même s'il n'est pas vide.

b. Étant donnée une solution de S, ses jets semi-holonomes d'ordre $r+1$ appartiennent à P(S), pour tout point de sa source.

c. Étant donné un jet Y de $\overline{P}(I(S))$, ou même de P(S), on ne sait pas s'il est un jet d'une solution de S.

d. On définit, par induction, les prolongements semi-holonomes successifs de I(S) : $\overline{P}^1(I(S)) = \overline{P}(I(S))$, et pour $k>1$, $\overline{P}^k(I(S)) = \overline{P}(\overline{P}^{(k-1)}(I(S)))$; la partie holonome $P^k(S)$ de $\overline{P}^k(I(S))$ est le prolongement holonome d'ordre k de I(S).

e. A chaque section locale dans $\overline{P}(I(S))$ au-dessus d'un ouvert W d'un (SEDP) S, $W\subset I(S)$, correspond un système de Pfaff de dimension n sur W.

THÉORÈME 2. — *Soit* S *un (SEDP) normal et* D *un système de Pfaff complètement intégrable sur* W *déterminé par une section locale* T *dans* $\overline{P}(I(S))$ *au-dessus de* W. *Alors à chaque point* X *de* W *correspond une solution holonome de* S *définie dans un voisinage de* $\alpha(X)\in V_n$, *dont le relèvement à* I(S) *a son image contenue dans la feuille de* D *qui passe par* X. *De plus,* $T(W)\subset P(S)$.

DÉFINITION 2. — *On dit qu'un (SEDP)* S *dans* $J^r(V_n, V_m, \pi)$ *est* 1*-compatible s'il vérifie la condition* $\overline{P}(I(S)) = P(S)$ *qu'on appelle la condition de* 1*-intégrabilité pour* S. *Par induction on dit que* S *est* k*-compatible* $(k>1)$ *s'il est* $(k-1)$*-compatible et vérifie la condition de* k*-intégrabilité, c'est-à-dire* $\overline{P}^k(I(S)) = P^k(S)$.

Soit S un (SEDP) normal tel que $K(S, X) = 0$ pour tout X dans S; S est un système de Mayer-Lie [(4), (5)]. Dans ce cas, $\overline{P}(I(S))$ induit sur S un système de Pfaff D(S).

Le résultat suivant [(4), (5)] est bien connu :

THÉORÈME 3. — *Soit* S *un (SEDP) normal tel que* $K(S, X) = 0$. *Alors* D(S) *est complètement intégrable si et seulement si* S *est* 1*-compatible.*

Dans le cas analytique, la condition de 1-intégrabilité entraîne que certains (SEDP) d'ordre 1 [(6) — Systèmes de König] sont intégrables, c'est-à-dire tout jet X du (SEDP) donné est le jet d'une solution :

THÉORÈME 4. — *Soit* S *un système de König analytique et* 1*-compatible. Alors il est intégrable, avec des solutions analytiques.*

Soit S un (SEDP) normal dans $J^r(V_n, V_m, \pi)$ et qui soit 2-compatible. On sait que $\overline{P}(I(S)) = P(S)$ et $\overline{P}^2(I(S)) = P^2(S)$ sont des variétés. Soit X_0 un point de S et T une section locale dans P(S) au-dessus d'un voisinage ouvert W de X_0; T(W) est un (SEDP) d'ordre $(r+1)$, 1-compatible et $K(T(W), Y) = 0$ pour tout $Y\in T(W)$. On démontre que P(T(W))

se projette sur T(W). Il existe donc une solution f de $T(W) \subset T(S)$, donc de S, telle que $j^{r+1}_{\alpha(X_0)} f = T(X_0)$, ce qui entraîne $j^{r}_{\alpha(X_0)} f = X_0$.

THÉORÈME 5. — *Soit* S *un* (*SEDP*) *normal* 2-*compatible. Alors tout jet de* S *est le jet d'une solution.*

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 598.
(2) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1762.
(3) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 397.
(4) C. EHRESMANN, *Sur les pseudogroupes de transformations de Lie* (*Proc. Int. Congress Math.*, Amsterdam, 1954).
(5) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 360.
(6) E. GOURSAT, *Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du* 1er *ordre*, Paris, 1921.

(*Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,*
74, *Praça Coronel Fernando Prestes, São Paulo, Brasil.*)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Solutions de l'équation de Laplace obéissant à des conditions aux limites sur les deux côtés d'un angle. Cas des systèmes de révolution.* Note (*) de M. **Jacques Gélard**, transmise par M. Léopold Escande.

L'équation de Laplace s'écrit dans le système de coordonnées de la figure 1,

$$(1)\qquad \left\{(1+\mathrm{R}\sin\theta)\,\delta+\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial \mathrm{R}}+\frac{\cos\theta}{\mathrm{R}}\frac{\partial}{\partial\theta}\right]\right\}\psi=0$$

en posant

$$(2)\qquad \delta=\frac{\partial^2}{\partial \mathrm{R}^2}+\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{\partial}{\partial \mathrm{R}}+\frac{1}{\mathrm{R}^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2};\qquad \mathrm{R}=\frac{r}{a}.$$

Au voisinage de M, la fonction ψ peut s'exprimer sous forme de développements illimités de degré croissant en R(¹),

$$(3)\qquad \psi_\alpha=\mathcal{R}e\left\{\sum_{l=0}^{l=\infty}\mathrm{R}^{\alpha+l}\sum_{m=0}^{m=l}\{\mathrm{A}_{lm}^{(\alpha)}(\mathrm{Log}\,\mathrm{R}+i\theta)+\mathrm{S}_{lm}^{(\alpha)}\}\exp[i(\alpha+l-2m)\theta]\right\}$$

$\mathcal{R}e$, partie réelle de; l et m, nombres entiers positifs; α, nombre réel positif ou nul; $\mathrm{A}_{lm}^{(\alpha)}$, $\mathrm{S}_{lm}^{(\alpha)}$, nombres complexes;

$$\mathrm{A}_{lm}^{(\alpha)}=\mathrm{B}_{lm}^{(\alpha)}+i\mathrm{C}_{lm}^{(\alpha)};\ \mathrm{S}_{lm}^{(\alpha)}=\mathrm{B}_{lm}^{\prime(\alpha)}+i\mathrm{C}_{lm}^{\prime(\alpha)}.$$

En appliquant au développement (3), l'opérateur de l'équation (1) nous obtenons deux relations de récurrence, l'une entre les coeffi-

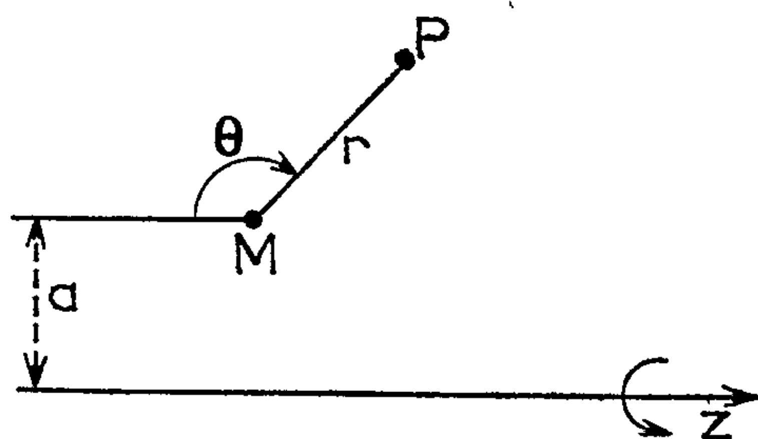


Fig. 1.

cients $\mathrm{A}_{lm}^{(\alpha)}$; $\mathrm{A}_{l-1,m-1}^{(\alpha)}$; $\mathrm{A}_{l-1,m}^{(\alpha)}$; l'autre entre les coefficients $\mathrm{S}_{lm}^{(\alpha)}$; $\mathrm{S}_{l-1,m-1}^{(\alpha)}$; $\mathrm{S}_{l-1,m}^{(\alpha)}$; $\mathrm{A}_{l-1,m}^{(\alpha)}$. Il en résulte qu'un élément $\mathrm{A}_{lm}^{(\alpha)}$ par exemple dépendra des $(l-m+1)$ constantes arbitraires $\mathrm{A}_{00}^{(\alpha)}$, $\mathrm{A}_{10}^{(\alpha)}$, $\mathrm{A}_{20}^{(\alpha)}$, ..., $\mathrm{A}_{l-m,0}^{(\alpha)}$. Appelons solutions élémentaires celles obtenues lorsque les $\mathrm{A}_{j0}^{(\alpha)}$, $\mathrm{S}_{j0}^{(\alpha)}$ sont tous nuls sauf un. Elles forment quatre groupes distincts qu'on obtient pour $\mathrm{B}_{l0}^{(\alpha)}=-1$, $\mathrm{C}_{l0}^{(\alpha)}=-1$, $\mathrm{B}_{l0}^{\prime(\alpha)}=1$, $\mathrm{C}_{l0}^{\prime(\alpha)}=-1$ et que nous

désignerons par $\mathcal{F}(\alpha+l)$, $\mathcal{G}(\alpha+l)$, $\mathcal{C}(\alpha+l)$, $\mathcal{S}(\alpha+l)$. Voici quelques-uns de ces développements limités au 4e ordre :

$$\mathcal{C}(1)=\mathrm{R}\cos\theta;\qquad \mathcal{C}(2)=\mathrm{R}^2\cos2\theta+\frac{\mathrm{R}^3}{4}\sin\theta+\frac{5\,\mathrm{R}^4}{48}\cos2\theta-\frac{3\,\mathrm{R}^4}{32};$$

$$\mathcal{C}(3)=\mathrm{R}^3\cos3\theta+\frac{\mathrm{R}^4}{4}\sin2\theta;\qquad \mathcal{C}(4)=\mathrm{R}^4\cos4\theta;$$

$$\mathcal{S}(1)=\mathrm{R}\sin\theta-\frac{\mathrm{R}^2}{4}+\frac{3\,\mathrm{R}^3}{16}\sin\theta-\frac{9\,\mathrm{R}^4}{128}+\frac{5\,\mathrm{R}^4}{64}\cos2\theta;$$

$$\mathcal{S}(2)=\mathrm{R}^2\sin2\theta-\frac{\mathrm{R}^3}{4}\cos\theta+\frac{5\,\mathrm{R}^4}{48}\sin2\theta;$$

$$\mathcal{S}(3)=\mathrm{R}^3\sin3\theta-\frac{\mathrm{R}^4}{4}\cos2\theta;\qquad \mathcal{S}(4)=\mathrm{R}^4\sin4\theta;$$

$$\mathcal{F}(1)=\mathrm{RF}(1)-\frac{\mathrm{R}^2}{4}\mathrm{G}(0)+\frac{3\,\mathrm{R}^3}{32}[\mathrm{F}(1)-\mathrm{F}(-1)]-\frac{\mathrm{R}^3}{64}\cos\theta$$
$$+\frac{\mathrm{R}^4}{128}[5\,\mathrm{G}(2)-9\,\mathrm{G}(0)+5\,\mathrm{G}(-2)]+\frac{7\,\mathrm{R}^4}{768}\sin2\theta;$$

$$\mathcal{F}(2)=\mathrm{R}^2\mathrm{F}(2)-\frac{\mathrm{R}^3}{4}\mathrm{G}(1)+\frac{\mathrm{R}^4}{96}[10\,\mathrm{F}(2)-9\,\mathrm{F}(0)]-\frac{\mathrm{R}^4}{144}\cos2\theta;$$

$$\mathcal{F}(3)=\mathrm{R}^3\mathrm{F}(3)-\frac{\mathrm{R}^4}{4}\mathrm{G}(2);\qquad \mathcal{F}(4)=\mathrm{R}^4\mathrm{F}(4);$$

$$\mathcal{G}(0)=\mathrm{G}(0)+\frac{\mathrm{R}}{4}\mathrm{F}(-1)+\frac{\mathrm{R}^2}{32}[2\,\mathrm{G}(0)-3\,\mathrm{G}(-2)]-\frac{5\,\mathrm{R}^3}{256}\cos\theta$$
$$-\frac{\mathrm{R}^3}{128}[3\,\mathrm{F}(1)-6\,\mathrm{F}(-1)+5\,\mathrm{F}(-3)]+\frac{53}{3\,072}\mathrm{R}^4\sin2\theta$$
$$-\frac{\mathrm{R}^4}{2\,048}[20\,\mathrm{G}(2)-54\,\mathrm{G}(0)+60\,\mathrm{G}(-2)-35\,\mathrm{G}(-4)];$$

$$\mathcal{G}(1)=\mathrm{RG}(1)+\frac{\mathrm{R}^2}{4}\mathrm{F}(0)+\frac{3\,\mathrm{R}^3}{32}[\mathrm{G}(1)-\mathrm{G}(-1)]+\frac{\mathrm{R}^3}{64}\sin\theta$$
$$-\frac{\mathrm{R}^4}{128}[5\,\mathrm{F}(2)-9\,\mathrm{F}(0)+5\,\mathrm{F}(-2)]+\frac{\mathrm{R}^4}{768}[7\cos2\theta-9];$$

$$\mathcal{G}(2)=\mathrm{R}^2\mathrm{G}(2)+\frac{\mathrm{R}^3}{4}\mathrm{F}(1)+\frac{\mathrm{R}^4}{96}[10\,\mathrm{G}(2)-9\,\mathrm{G}(0)]+\frac{\mathrm{R}^4}{144}\sin2\theta;$$

$$\mathcal{G}(3)=\mathrm{R}^3\mathrm{G}(3)+\frac{\mathrm{R}^4}{4}\mathrm{F}(2);\qquad \mathcal{G}(4)=\mathrm{R}^4\mathrm{G}(4),$$

avec

$$\mathrm{F}(n)=\theta\sin n\theta-\cos n\theta\,\mathrm{Log\,R};\ \mathrm{G}(n)=\theta\cos n\theta+\sin n\theta\,\mathrm{Log\,R}.$$

La solution générale s'obtient par combinaison linéaire de ces solutions élémentaires. Dans un problème de conditions aux limites, c'est l'application de ces conditions aux limites au développement (3) qui détermine les coefficients $\mathrm{B}_{l0}^{(\alpha)}$, $\mathrm{C}_{l0}^{(\alpha)}$, $\mathrm{B}_{l0}^{\prime(\alpha)}$, $\mathrm{C}_{l0}^{\prime(\alpha)}$.

Premier type de conditions (*fig.* 2). — On donne les valeurs de la fonction sur les deux côtés de l'angle

$$(4)\qquad \psi_{\theta=\beta}=f(\mathrm{R});$$

$$(5)\qquad \psi_{\theta=\gamma}=g(\mathrm{R})$$

et l'on suppose que ces fonctions sont développables en série de Taylor :

$$(6)\qquad f(\mathrm{R})=\sum_{n=0}^{\infty} f_0^{(n)}\frac{\mathrm{R}^n}{n!},\qquad g(\mathrm{R})=\sum_{n=0}^{\infty} g_0^{(n)}\frac{\mathrm{R}^n}{n!}.$$

Dans le cas des systèmes plans, la solution a été donnée par M. É. Durand (²). Elle s'écrit

$$(7)\qquad \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\mathrm{R}^n}{n!}[\mathrm{A}_n\cos n(\theta-\beta)+\mathrm{B}_n\sin n(\theta-\beta)+\mathrm{B}'_n\mathrm{G}(n)_{\theta-\beta}+\mathrm{A}'_n\mathrm{F}(n)_{\theta-\beta}],$$

avec

$$\mathrm{G}(n)_{\theta-\beta}=(\theta-\beta)\cos n(\theta-\beta)+\sin n(\theta-\beta)\,\mathrm{Log}\,\mathrm{R};$$

$$\mathrm{A}_n=f_0^{(n)},\qquad \mathrm{B}_n=\frac{g_0^{(n)}-f_0^{(n)}\cos n\alpha}{\sin n\alpha},\qquad \mathrm{B}'_n=\mathrm{A}'_n=0\qquad (n\alpha\neq p\pi);$$

$$\mathrm{A}_n=f_0^{(n)},\qquad \mathrm{B}_n=\mathrm{A}'_n=0,\qquad \mathrm{B}'_n=\frac{1}{\alpha}\left[\frac{g_0^{(n)}}{\cos n\alpha}-f_0^{(n)}\right]\qquad (n\alpha=p\pi).$$

A cette solution (7) on peut toujours ajouter des solutions qui s'annulent sur les deux côtés de l'angle,

$$(8)\qquad \sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}_n\mathrm{R}^{n\frac{\pi}{\alpha}}\sin\frac{n\pi}{\alpha}(\theta-\beta),$$

où les A_n sont arbitraires.

Le passage du système plan au système de révolution s'effectue alors sans difficulté à condition de remplacer $\mathrm{R}^n\cos n\theta$ par $\mathcal{C}_0(n)$; $\mathrm{R}^n\sin n\theta$

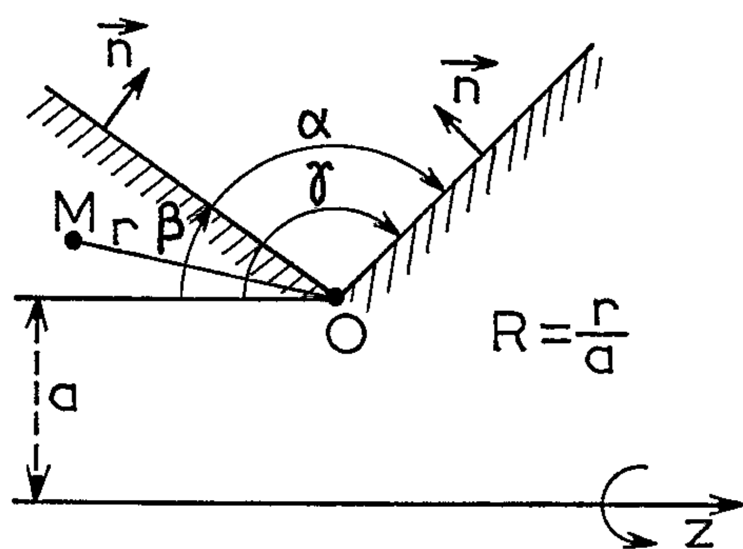


Fig. 2.

par $\mathcal{S}_0(n)$; $\mathrm{R}^n\mathrm{G}(n)$ par $\mathcal{G}_0(n)$; $\mathrm{R}^n\mathrm{F}(n)$ par $\mathcal{F}_0(n)$ dans l'expression (7) développée en fonction de $\mathrm{R}^n\sin n\theta$, $\mathrm{R}^n\cos n\theta$, $\mathrm{F}(n)$, $\mathrm{G}(n)$. Comme nous l'avons vu ci-dessus, chaque fonction $\mathcal{C}_0(n)$, $\mathcal{S}_0(n)$; $\mathcal{F}_0(n)$, $\mathcal{G}_0(n)$ pourra s'exprimer par un développement en $\mathcal{C}(j)$, $\mathcal{S}(j)$, $\mathcal{F}(j)$, $\mathcal{G}(j)$ de degré croissant en j ($j\geqq n$) et vérifiant les conditions aux limites $\psi_{\theta=\beta}=0$ et $\psi_{\theta=\gamma}=0$ pour $j>n$.

On peut aussi se donner les valeurs de la dérivée normale sur les deux côtés de l'angle (deuxième type de conditions) ou, enfin, des conditions

mixtes, et ceci pour diverses valeurs des angles α et β. On trouvera de nombreux exemples correspondant à ces trois types de conditions dans une publication de l'Institut de Calcul numérique de Toulouse.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) *Voir* É. Durand, *Électrostatique*. I, *Les Distributions*, Masson, Paris, 1964, p. 487 et suiv.

(2) É. Durand, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2189.

(*Institut de Calcul numérique,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Étude expérimentale, en régime établi, des vibrations transversales d'une tige viscoélastique encastrée à l'une de ses extrémités et supportant, à l'autre, une masse soumise à l'action d'une force sinusoïdale.* Note (*) de MM. **Alexis Lagarde** et **Jacques Derouet**, présentée par M. Henri Villat.

La tige étudiée a la forme d'un prisme droit, de section rectangulaire et d'axe vertical Ox; cet axe rencontre les bases du prisme en O et en A; la tige est encastrée en O et supporte en A une bobine excitatrice dont l'axe, de vecteur unitaire $\vec{y}$, passe par A et est perpendiculaire à l'un des deux plans principaux d'inertie de la tige passant par A.

Cette bobine se déplace librement dans l'entrefer d'un pot d'excitation électromagnétique. Parcourue par un courant sinusoïdal, elle permet d'appliquer à la tige, en A, une force $F_0 \sin \omega t \vec{y}$ d'amplitude et de fréquence réglables. La mesure de la tension aux bornes d'une résistance pure placée en série avec la bobine permet de connaître, compte tenu d'un étalonnage préalable, l'amplitude de la force excitatrice.

La mesure du déplacement, parallèlement à $\vec{y}$, d'un point M de Ox s'effectue suivant une méthode déjà exposée dans [1] et [2] utilisant en particulier une lame opaque très légère solidaire de l'éprouvette en M.

Le montage, décrit ici, réalise les conditions aux limites d'un problème dont l'étude théorique a été exposée dans une Note précédente [3]. Nous utilisons, avec les mêmes notations, les résultats déjà obtenus. Précisons que l'ensemble de la bobine et de son dispositif de fixation sur la poutre, de masse totale M_2, admet A pour centre d'inertie.

La tige utilisée est en araldite; les caractéristiques géométriques et massiques [4] sont telles que les deux premières racines de l'équation aux fréquences sont

$$u_1 = 1{,}0381 \pm 0{,}0003, \qquad u_2 = 3{,}598 \pm 0{,}006.$$

Étude du système, en régime établi, au voisinage de la résonance du premier mode de vibrations. — Nous supposons que la réponse forcée est représentée par le premier terme de la série. On a alors

$$(1) \qquad y(x, t) \simeq \frac{F_0 X_1(x) X_1(l) \sin(\omega t - \gamma_1)}{[\rho S a_1 + X_2 X_1^2(l) + I_2 X_1'^2(l)]\,[(\alpha_1^2 - \omega^2)^2 + 4 b_1^2 \omega^2]^{\frac{1}{2}}},$$

avec

$$(2) \qquad \operatorname{tg} \gamma_1 = \frac{2 b_1 \omega}{\alpha_1^2 - \omega^2}.$$

On vérifie expérimentalement que la résonance de phase est indépendante de x et de F_0. Sa mesure permet de déterminer α_1 et, à partir de la relation

$$E = \frac{M_1 l^3}{I u_1^4} \alpha_1^2 \qquad (3)$$

de calculer E. On trouve $E = 336 \pm 17$ kgf/mm². Cette valeur est égale à la valeur trouvée dans un essai statique.

On vérifie que l'amplitude R_1, au voisinage de la résonance, est proportionnelle à F_0. La mesure de la bande passante permet de déterminer b_1. On en déduit alors la valeur du coefficient d'amortissement $\alpha^* = b_1/\alpha_1$. On a trouvé $\alpha^* = (5,65 \pm 0,09).10^{-3}$. Précisons que les valeurs de α_1 et surtout de b_1 varient avec la température ambiante (la valeur donnée correspond à une température ambiante de 21°C).

Compte tenu des valeurs déterminées pour α_1 et b_1, on vérifie les résultats suivants :

— la courbe de résonance amplitude et la courbe calculée

$$f(\omega) = [(\alpha_1^2 - \omega^2)^2 + 4 b_1^2 \omega^2]^{-\frac{1}{2}}$$

coïncident après une affinité convenable;

— deux points quelconques de la tige restent en phase quels que soient F_0 et ω au voisinage de la résonance;

— la courbe résonance de phase expérimentale coïncide avec la courbe de phase $\gamma_1(\omega)$ calculée;

— pour une fréquence donnée, la courbe $R_1(x)$ coïncide après une affinité convenable avec la courbe $X_1(x)$;

— à la résonance de phase, pour un F_0 donné, les amplitudes calculées pour diverses valeurs de x sont égales à moins de 4 % près à celles déterminées expérimentalement (erreur inférieure à l'erreur possible sur l'amplitude calculée).

Il en résulte que (1) *et* (2) *représentent bien le mouvement de la tige.*

Étude du système, en régime établi, au voisinage de la résonance du deuxième mode de vibration. — Constatant expérimentalement, pour un ω donné, un déphasage variable le long de la tige, entre l'excitation et la réponse y, nous avons été conduit *à faire l'hypothèse* suivante : *au voisinage de la résonance du deuxième mode*, la vibration est représentée *par la somme des deux premiers termes* de la série solution.

Pour déterminer b_2 et α_2, nous mesurons la pulsation de résonance de phase ω^* et la valeur correspondante de y pour un x donné, puis nous utilisons les relations

$$b_2 = \frac{F_0 X_2(x) X_2(l)}{2\omega^* y [\rho S a_2 + M_2 X_2^2(l) + I_2 X_2'^2(l)] 1 + K^2)},$$

$$\alpha_2 = \omega^* \left[1 + \frac{2 b_2 K}{\omega^*} \right]^{\frac{1}{2}},$$

avec

$$K = \frac{F_0 X_1(x) X_1(l)}{y(\alpha_1^2 - \omega^{*2}) [\rho S a_1 + M_2 X_1^2(l) + I_2 X_1'^2(l)]}.$$

(Pratiquement si $x = l/2$, $K \ll 1$ et $\alpha_2 \simeq \omega^*$.)

Le coefficient d'élasticité peut être calculé à partir d'une relation analogue à (3). On trouve $E = 327 \pm 17$ kgf/mm². Ce qui montre que E est indépendant de la fréquence.

A partir des valeurs de b_2 et α_2 déterminées on vérifie que, à la précision des mesures : pour une fréquence donnée, la courbe donnant l'amplitude en fonction de x coïncide avec la courbe calculée; pour un x donné, la courbe de résonance amplitude coïncide avec la courbe calculée.

Le coefficient d'amortissement obtenu $\alpha^* = (5,48 \pm 0,27).10^{-3}$ est égal, à la précision des mesures, à celui déterminé pour le premier mode. Ce coefficient apparaît donc comme une caractéristique intrinsèque du matériau. Il s'ensuit que le coefficient de viscosité μ est inversement proportionnel à la fréquence (le modèle linéaire de Kelvin-Voigt n'est donc admissible qu'au voisinage d'une fréquence de résonance). Ce résultat, déjà mis en évidence pour le premier mode en vibrations longitudinales, (2) justifie le choix fait antérieurement dans (2) d'un autre modèle mathématique.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) A. LAGARDE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2796.

(2) A. LAGARDE, *Étude du comportement mécanique et photoélastique d'un barreau biréfringent soumis à des vibrations* (*Publ. scient. et techn. Minist. Air*).

(3) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3035.

(4) Caractéristiques du système :

$l = 33 \pm 0,05$ cm, $b = 0,492 \pm 0,006$ cm, $h = 0,982 \pm 0,010$ cm,
$M_1 = 19,87 \pm 0,03$ g, $M_2 = 46,15 \pm 0,05$ g, $I_2 = 232 \pm 8$ g.cm²
$\rho = 1,25 \pm 0,03$ g/cm³.

(*Laboratoire de Mécanique, Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement de Stokes autour d'une sphère creuse pour un fluide doué de conductivité électrique.* Note (*) de Mme **Thérèse Lévy**, présentée par M. Henri Villat.

Le mouvement stationnaire d'un fluide incompressible visqueux et électriquement conducteur autour d'une sphère creuse en présence d'un champ magnétique uniforme à l'infini est envisagé dans le cas d'un faible nombre de Reynolds. Lorsque, en outre, le nombre de Hartmann est petit, le champ magnétique et la traînée sont calculés avec une approximation du troisième ordre.

1. *Équations du mouvement.* — On considère une sphère creuse de rayon extérieur a et de rayon intérieur b placée dans un écoulement uniforme à l'infini de vitesse $V_\infty \vec{i}$ en présence d'un champ magnétique uniforme et parallèle à l'écoulement à l'infini $H_\infty \vec{i}$. L'axe Ox sera l'axe de vecteur unitaire $\vec{i}$.

On introduit les grandeurs sous dimensions suivantes :

$$r = \frac{R}{a}; \qquad \vec{v} = \frac{\vec{V}}{V_\infty}; \qquad p = \frac{Pa}{\rho\nu V_\infty}; \qquad \vec{h} = \frac{\vec{H}}{H_\infty},$$

les équations d'un mouvement lent ayant la symétrie de révolution s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} 0 &= -\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\, p + \Delta\vec{v} + M^2(\vec{v} \wedge \vec{h}) \wedge \vec{h}, \\ \mathrm{div}\,\vec{v} &= 0, \\ \overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{h} &= R_m(\vec{v} \wedge \vec{h}), \\ \mathrm{div}\,\vec{h} &= 0. \end{aligned}$$

La perméabilité magnétique du fluide est prise égale à 1, on désigne par μ celle du solide :

$R_m = \sigma a V_\infty$ est le nombre de Reynolds magnétique;

$M^2 = \sigma H_\infty^2 a^2/\rho\nu$ est le carré du nombre de Hartmann.

Dans le cas où R_m est nul, $\vec{h}$ est indépendant de la vitesse du fluide

$$\vec{h} = \vec{h}_0 = -\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\,\varphi; \qquad \varphi = -r\cos\theta + \frac{\gamma}{r^2}\cos\theta;$$

$$\gamma = \frac{(2\mu+1)(\mu-1)\left(1 - \dfrac{b^3}{a^3}\right)}{(2\mu+1)(\mu+2) - 2\dfrac{b^3}{a^3}(\mu-1)^2},$$

les équations du mouvement se réduisent alors à

$$(1) \qquad 0 = -\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\, p + \Delta\vec{v} + M^2(\vec{v} \wedge \vec{h}_0) \wedge \vec{h}_0, \qquad \mathrm{div}\,\vec{v} = 0.$$

2. *Méthode des petites perturbations.* — Lorsque R_m est suffisamment petit, on peut adopter le système (1) pour décrire le mouvement, on en cherche des solutions de la forme

$$(\mathrm{I})\qquad \begin{cases} \vec{v} = \vec{v}_0 + M\vec{v}_1 + M^2\vec{v}_2 + \ldots, \\ p = p_0 + Mp_1 + M^2 p_2 + \ldots. \end{cases}$$

D'où les équations suivantes :

A l'ordre O(1) :

$$(2)\qquad -\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\, p_0 + \Delta\vec{v}_0 = 0, \qquad \mathrm{div}\,\vec{v}_0 = 0;$$

A l'ordre O(M) :

$$(3)\qquad -\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\, p_1 + \Delta\vec{v}_1 = 0, \qquad \mathrm{div}\,\vec{v}_1 = 0;$$

A l'ordre O(M²) :

$$(4)\qquad -\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\, p_2 + \Delta\vec{v}_2 + (\vec{v}_0 \wedge \vec{h}_0) \wedge \vec{h}_0 = 0, \qquad \mathrm{div}\,\vec{v}_2 = 0;$$

etc.

Aux grandes distances du corps, les développements (I) ne sont pas des approximations uniformes des solutions exactes.

Au voisinage de $r = \infty$, on cherchera des approximations uniformes des solutions exactes à l'aide de développements extérieurs utilisant des variables nouvelles (variables extérieures). Les développements (I), qui sont uniformément valables près du corps, seront appelés développements intérieurs.

Les variables extérieures seront : $\bar{r} = Mr$, $\bar{x} = Mx$, ...

On cherchera des développements extérieurs de la forme

$$(\mathrm{I}')\qquad \begin{cases} \vec{v} = \vec{w}_0 + M\vec{w}_1 + M^2\vec{w}_2 + \ldots, \\ p = M\pi_1 + M^2\pi_2 + \ldots. \end{cases}$$

Posons

$$\vec{h}\vec{i}_0 = + \quad + M^3\vec{h}'_0, \qquad \vec{h}'_0 = -\overline{\overrightarrow{\mathrm{Grad}}}\left(\frac{\Upsilon}{\bar{r}^2}\cos\theta\right).$$

En reportant les développements (I′) dans les équations du mouvement, on obtient les relations suivantes :

A l'ordre O(M²) :

$$(2')\qquad -\overline{\overrightarrow{\mathrm{Grad}}}\,\pi_1 + \bar{\Delta}\vec{w}_0 + (\vec{w}_0 \wedge \vec{i}) \wedge \vec{i} = 0, \qquad \overline{\mathrm{div}}\,\vec{w}_0 = 0;$$

A l'ordre O(M³) :

$$(3')\qquad -\overline{\overrightarrow{\mathrm{Grad}}}\,\pi_2 + \bar{\Delta}\vec{w}_1 + (\vec{w}_1 \wedge \vec{i}) \wedge \vec{i} = 0, \qquad \overline{\mathrm{div}}\,\vec{w}_1 = 0;$$

A l'ordre O(M⁴) :

$$(4')\qquad -\overline{\overrightarrow{\mathrm{Grad}}}\,\pi_3 + \bar{\Delta}w_2 + (\vec{w}_2 \wedge \vec{i}) \wedge \vec{i} = 0, \qquad \overline{\mathrm{div}}\,\vec{w}_2 = 0;$$

A l'ordre $O(M^5)$:

$$(5') \quad -\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\,\pi_4 + \Delta\vec{w}_3 + (\vec{w}_3 \wedge \vec{i}) \wedge \vec{i} + (\vec{w} \wedge \vec{i}) \wedge \vec{h}'_0 + (\vec{w}_0 \wedge \vec{h}'_0) \wedge \vec{i} = 0, \qquad \mathrm{div}\,\vec{w}_3 = 0;$$

etc.

Les conditions aux limites sont :

$$\vec{v}_i = 0 \quad \text{pour } r = 1 \qquad (i = 0, 1, 2, 3, \ldots),$$
$$\vec{w}_0 = \vec{i} \quad \text{pour } r = \infty;$$
$$\vec{w}_j = 0 \quad \text{pour } r = \infty \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots).$$

A ces conditions, il faut ajouter les conditions de raccordement des deux développements : les deux développements doivent être identiques terme à terme pour un ordre de grandeur de r intermédiaire [$r = o(M^{-\alpha})$, $0 < \alpha < 1$] pour lequel ils sont tous les deux valables.

3. *Détermination de la vitesse de l'écoulement.* — On va calculer les trois premiers termes des développements intérieur et extérieur. $\vec{v}_0$, $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ doivent satisfaire aux équations (2), (3), (4) respectivement et aux conditions limites sur la sphère; $\vec{w}_0$, $\vec{w}_1$, $\vec{w}_2$ doivent satisfaire aux équations (2'), (3'), (4') respectivement et aux conditions limites à l'infini. De plus, en variables intermédiaires $r_\alpha = M^\alpha r (0 < \alpha < 1)$ les développements intérieur et extérieur doivent coïncider à l'ordre des différentes puissances successives de M. Tenant compte de tout ce qui précède, on a les résultats suivants : $\vec{v}_0$, $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ sont obtenues à partir des fonctions de courant

$$\psi_0 = \frac{r^2 \sin^2\theta}{2}\left(1 - \frac{3}{2r} + \frac{1}{2r^3}\right),$$

$$\psi_1 = \frac{3}{8}\psi_0,$$

$$\begin{aligned}\psi_2 = \sin^2\theta\Big[&\frac{9}{128}r^2 + \frac{1}{r}\left(\frac{9}{256} - \frac{3}{80} - \frac{3\gamma}{40} + \frac{9\gamma^2}{100}\right) \\ &+ \frac{r}{2}\left(\frac{3}{20} - \frac{27}{128} - \frac{\gamma}{20} - \frac{\gamma^2}{25}\right) - \frac{3}{80}r^3 + \frac{3\gamma}{40} + \frac{\gamma}{40r^2} - \frac{\gamma^2}{10r^2} + \frac{3\gamma^2}{100r^3}\Big] \\ + \sin^2\theta\, P'_3(\cos\theta)\Big[&\frac{1}{48r^3}\left(-\frac{1}{5} + \frac{\gamma}{4} + \frac{263\gamma^2}{35}\right) + \frac{1}{r}\left(\frac{1}{240} - \frac{\gamma}{320} - \frac{5\gamma^2}{336}\right) \\ &- \frac{r^3}{240} + \frac{r}{240} - \frac{\gamma r}{60} + \frac{7\gamma}{240} - \frac{7\gamma}{480r^2} + \frac{7\gamma^2}{120r^2} - \frac{\gamma^2}{5}\left(\frac{1}{r^3} + \frac{\log r}{7r^3}\right)\Big].\end{aligned}$$

$\vec{w}_0$, $\vec{w}_1$, $\vec{w}_2$ ont les expressions suivantes :

$$\vec{w}_0 = \vec{i},$$

$$\vec{w}_1 = \frac{3}{4}\left[e^{\bar{r}}\,\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\,\frac{e^{-\frac{1}{2}(\bar{r} + \bar{x})}}{\bar{r}} - e^{-\bar{x}}\,\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\,\frac{e^{-\frac{1}{2}(\bar{r} - \bar{x})}}{\bar{r}}\right].$$

$$\vec{w}_2 = \frac{9}{32}\left[e^{\bar{r}}\,\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\,\frac{e^{-\frac{1}{2}(\bar{r} + \bar{x})}}{\bar{r}} - e^{-\bar{x}}\,\overrightarrow{\mathrm{Grad}}\,\frac{e^{-\frac{1}{2}(\bar{r} - \bar{x})}}{\bar{r}}\right].$$

4. *Calcul de la traînée.* — La traînée totale sur la sphère est

$$D = \rho \nu U a (D_d + D_m).$$

La partie dynamique D_d a pour valeur

$$D_d = 2\pi \int_0^{\pi} (p_{rr})_{r=1} \sin\theta \, d\theta = 6\pi + \frac{9\pi}{4} M + 4\pi \left(\frac{7}{640} + \frac{\gamma}{20} - \frac{3\gamma^2}{50} \right) M^2 + O(M^3).$$

La partie magnétique D_M a pour valeur

$$D_m = -M^2 \int_{\text{fluide}} \left[\left(\vec{v}_0 \wedge \vec{h}_0 \right) \wedge \vec{h}_0 \right]_x r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi + O(M^3) = \pi M^2 \left(\frac{4\gamma}{5} + \frac{2\gamma^2}{5} \right) + O(M^3).$$

D'où la traînée totale sur la sphère

$$D = 6\pi\rho\nu U a \left[1 + \frac{3}{8} M + M^2 \left(\frac{7}{960} + \frac{\gamma}{6} + \frac{2\gamma^2}{75} \right) \right] + O(M^3).$$

5. *Conclusion.* — L'étude du mouvement lent d'un fluide visqueux autour d'une sphère pleine de même perméabilité que le fluide en présence d'un champ magnétique uniforme est un cas particulier de ce qui précède, obtenu en faisant $\mu = 1 (\gamma = 0)$. Le champ des vitesses avait été, dans ce cas, trouvé à l'ordre $O(M)$ par I. Dee. Chang ([3]). Nous avons ici généralisé ces résultats en déterminant le champ des vitesses et la traînée sur la sphère jusqu'aux termes en M^2 dans le cas général $\gamma \neq 0$.

Toujours dans le cas particulier cité plus haut, l'expression de la traînée sur la sphère coïncide avec celle trouvée par Chester ([2]) par une méthode différente. Dans tous les cas où $\gamma \neq 0$ (sphère creuse ou sphère pleine avec $\mu \neq 1$) l'influence de la perméabilité de la sphère n'intervient qu'à partir des termes en M^2 près de la sphère et à partir des termes en M^3 au voisinage de l'infini.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 1962.

([2]) W. Chester, *The effect of a magnetic field on Stokes flow in a conducting fluid* (*J. F. M.*, 3, 1957, p. 304).

([3]) I. Dee. Chang, *Stokes flow of a conducting fluid past on axially symmetric body in the presence of a uniform magnetic field* (*J. F. M.*, 9, 1960, p. 473).

Service de Mécanique théorique,
I. H. P., 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ASTROPHYSIQUE. — *Mouvement d'une étoile chaude au sein de la matière interstellaire.* Note (*) de M. **Moïz Rasiwala**, présentée par M. André Lallemand.

On montre que la sphère de Strömgren se comporte comme une sphère solide si l'on suppose un écoulement incompressible et irrotationnel.

En 1939 Strömgren [1] a démontré qu'autour des étoiles jeunes de type O et B, il existe une sphère d'hydrogène presque entièrement ionisé.

Dans toutes les études [[2] à [10]], sur la sphère de Strömgren, les densités sont prises égales des deux côtés de la zone de transition et *l'étoile excitatrice est considérée comme stationnaire au centre de la sphère.* Si l'on suppose que ce sont les pressions et non les densités qui sont égales des deux côtés, l'équation d'état exige que la densité à l'intérieur de la sphère H II soit 100 fois plus petite que la densité à l'extérieur. Nous utiliserons ce modèle stationnaire de la région H II afin d'étudier le mouvement particulier supersonique de l'étoile excitatrice au sein de la matière interstellaire.

Supposons que l'étoile au centre de la sphère de Strömgren soit animée d'une vitesse $-v$. Dans un système galiléen nous considérons que l'étoile est stationnaire et que la matière interstellaire s'écoule autour de l'étoile avec une vitesse $+v$. Plus précisément il y a deux écoulements à considérer : celui de l'hydrogène ionisé autour de l'étoile et celui de l'hydrogène neutre autour de la sphère avec pénétration de la matière dans la sphère. Examinons si le problème des deux écoulements peut être traité par les lois de l'hydrodynamique classique. On utilisera l'indice I pour la région H I à l'extérieur de la sphère de Strömgren et l'indice II à l'intérieur.

Prenons comme densité $\rho_{\rm I}$ la densité dans un nuage typique, c'est-à-dire $\rho_{\rm I} = 10$ atomes/cm^3. La densité $\rho_{\rm II}$ étant 100 fois inférieure est égale à 10^{-1} atomes/cm^3. Le libre parcours moyen dans la région H I est donc de l'ordre de 10^{14} cm, et, dans la région H II de l'ordre de 10^{16} cm. Le diamètre d'une étoile de type O ou B est de 5 à $9 \cdot 10^{11}$ cm, tandis que le diamètre de la sphère de Strömgren est de l'ordre de 10^{19} cm. Les lois de l'hydrodynamique classique s'appliquent si le nombre de Knudsen K égal au rapport entre l'échelle de longueur dans l'écoulement et le libre parcours moyen des molécules est suffisamment grand. On voit que $K_{\rm I}$ est de l'ordre de 10^5 et $K_{\rm II}$ est de l'ordre de 10^{-6}. Donc, tandis que le problème de l'écoulement autour de l'étoile est un problème de dynamique de gaz raréfié, le problème de l'écoulement autour de la sphère de Strömgren est un problème d'hydrodynamique classique.

Écoulement autour de la sphère de Strömgren. — En première approximation nous supposerons que l'écoulement est stationnaire, incompressible et irrotationel et que le front d'ionisation se déplace instantanément

avec l'étoile, c'est-à-dire que la sphère ne subit pas de déformation due au mouvement de l'étoile. Cette approximation se justifie *a posteriori*.

Considérons un système de coordonnées sphériques r, θ, φ centré sur l'étoile. L'écoulement est symétrique en φ. Soient Φ_I, Φ_{II} les potentiels des vitesses $\vec{v}_I$ et $\vec{v}_{II}$, v_0 la valeur de $\vec{v}_I$ à l'infini et $\vec{k}$ le vecteur unitaire dans la direction de l'écoulement à l'infini. Il faut résoudre les équations de Laplace :

$$\Delta\Phi_I = 0 \qquad \text{et} \qquad \Delta\Phi_{II} = 0,$$

avec les conditions aux limites suivantes :

a. Pour $r \to \infty$,

$$\vec{v}_I \to v_0 \vec{k}, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \left(\frac{\partial\Phi_I}{\partial r}\right) \to v_0 \cos\theta;$$

b. Pour $r = a$, où a est le rayon de la sphère, l'équation de conservation de la masse s'écrit

$$\rho_I \left(\frac{\partial\Phi_I}{\partial r}\right) = \rho_{II} \left(\frac{\partial\Phi_{II}}{\partial r}\right)$$

et la continuité de la vitesse tangentielle s'écrit

$$\frac{\partial\Phi_I}{\partial\theta} = \frac{\partial\Phi_{II}}{\partial\theta}.$$

En prenant la solution de l'équation de Laplace sous la forme

$$\Phi_I = \sum_{n=0}^{\infty} [A_{nI} r^n + B_{nI} r^{-(n+1)}] P_n(\cos\theta) \qquad (r > a)$$

et

$$\Phi_{II} = \sum_{n=0}^{\infty} [A_{nII} r^n + B_{nII} r^{-(n+1)}] P_n(\cos\theta) \qquad (r < a),$$

où A, B sont des coefficients et en appliquant les conditions aux limites on trouve les valeurs des coefficients et l'on obtient la solution suivante :

$$\Phi_I = \left\{ v_0 r + \frac{v_0 a^3}{r^2} \left(\frac{\rho_I - \rho_{II}}{2\rho_I + \rho_{II}} \right) \right\} \cos\theta,$$

$$\Phi_{II} = v_0 \left(\frac{3\rho_I}{2\rho_I + \rho_{II}} \right) r \cos\theta.$$

Si l'on néglige ρ_{II} devant ρ_I, Φ_I et Φ_{II} s'écrivent alors

$$\Phi_I = \left(v_0 r + \frac{v_0 a^3}{2r^2} \right) \cos\theta$$

et

$$\Phi_{II} = \frac{3}{2} v_0 r \cos\theta.$$

Les lignes de courant à l'intérieur de la sphère sont parallèles aux lignes de courant à l'infini, mais il faut remarquer que le potentiel Φ_I à l'exté-

rieur est identique au potentiel classique dû à une sphère solide dans un écoulement stationnaire, incompressible et irrotationnel. Les lignes de courant deviennent tangentielles à la sphère de Strömgren, l'entourent et puis s'en détachent en aval sans qu'il y ait pénétration de matière à l'intérieur. Ceci peut se déduire aussi de la condition de conservation de la masse

$$\frac{\partial \Phi_{I}}{\partial r} = \frac{\rho_{II}}{\rho_{I}}\left(\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial r}\right) \to 0 \qquad \text{si} \quad \frac{\rho_{II}}{\rho_{I}} \to 0,$$

c'est-à-dire que la vitesse sur la sphère est purement tangentielle. Donc la sphère de Strömgren, centrée sur une étoile chaude, se comporte par rapport au mouvement de cette étoile au sein de la matière interstellaire, comme une sphère solide, dans l'hypothèse d'un écoulement incompressible et irrotationnel.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) B. STRÖMGREN, *Ap. J.*, 89, 1939, p. 526-547.
(2) L. BIERMANN et A. SCHLÜTER, *Z. Natforsch.*, 9, 1954, p. 463-469.
(3) J. H. OORT, *B. A. N.*, 12, n° 455, 1954.
(4) J. H. OORT et L. SPITZER Jr., *Ap. J.*, 121, 1955, p. 6-23.
(5) F. D. KAHN, *Proc. nation. Acad. Sc. U. S. A.*, 49, 1963, p. 777-779.
(6) E. SCHATZMAN et F. D. KAHN, dans *Gas Dynamics of Cosmic Clouds*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1955.
(7) M. P. SAVEDOFF et J. GREENE, *Ap. J.*, 122, 1955, p. 477-487.
(8) S. A. KAPLAN, *Astr. Zh. S. S. S. R.*, 34, 1957, p. 183-192; *Sov. Astr. A. J.*, 1, 1957, p. 183-191.
(9) R. E. GERSHBERG, *Izvest. krymsk. astrofiz. Ob.*, 25, 1961, p. 76-87.
(10) P. O. VANDERVOORT, *Ap. J.*, 138, 1963, p. 426-436.

(*Institut d'Astrophysique, 98 bis, boulevard Arago, Paris, 14e.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Excitation des raies permises dans les objets de Herbig-Haro.* Note (*) de M. **Christian Magnan**, présentée par M. André Lallemand.

L'excitation des raies permises se fait vraisemblablement par collisions électroniques (Te $\simeq$ 7 500°).

1. *Les raies de l'oxygène.* — Il est commode de prendre comme intensité de référence celle des raies de [O II]. Pour [O I] comme pour [O II] les seules raies observées dans les objets de Herbig-Haro sont relatives aux transitions entre les deux niveaux inférieurs [1]. On peut donc se contenter d'un modèle d'atome à deux niveaux, l'erreur commise étant inférieure à 10 % comme le montrent des calculs plus précis [2]. Les équations de l'équilibre statistique se réduisent donc à

$$N_1 \alpha_{12} Ne = N_2 (A_{21} + \alpha_{21} Ne), \tag{1}$$

$\alpha_{12}Ne$ et $\alpha_{21}Ne$ sont les probabilités d'excitation et de désexcitation par collisions électroniques.

L'énergie émise par centimètre carré et par seconde peut se mettre sous la forme

$$j = n_1 \frac{\alpha_{12} Ne}{A_{21} + \alpha_{21} Ne} A_{21} E_{21}, \tag{2}$$

E_{21} est l'énergie correspondant à la transition (1, 2) et n_1 le nombre total d'atomes le long de la ligne de visée dans un cylindre de 1 cm² de section.

Pour une température électronique de 7 500°K, on trouve alors, à partir des données de Seaton [3]

$$\begin{cases} j(\mathrm{O\,I}) = 5{,}0.10^{-18} n(\mathrm{O\,I}), \\ j(\mathrm{O\,II}) = 4{,}2.10^{-18} n(\mathrm{O\,II}). \end{cases} \tag{3}$$

Tenant compte des intensités publiées [1], on en déduit, en particulier, le degré d'ionisation de O I,

$$\frac{n(\mathrm{O\,II})}{n(\mathrm{O\,I})} = 0{,}8 \tag{4}$$

en bon accord avec la valeur admise par Osterbrock [4]. Le nombre total d'atomes d'oxygène est donc :

$$n(\mathrm{O}) = 2{,}25\, n(\mathrm{O\,II}). \tag{5}$$

2. *Excitation de* Mg I, λ 4 571. — La section de choc d'excitation par électrons peut se calculer à l'aide des résultats relatifs à He I [5], suivant une suggestion de Van Regemorter [6]. Les résultats expérimentaux relatifs à l'excitation du niveau ³P de He I peuvent se transposer au cas de Mg I en tenant compte évidemment des valeurs différentes de l'énergie d'excitation.

On multipliera ensuite le résultat par le rapport des carrés des rayons moyens des atomes de Mg I et de He I. La formule donnée par Woolley et Stibbs ([7]) conduit à un facteur 6,3 lorsqu'on passe de H à Na; employée pour He et Mg bien que cette formule soit valable seulement pour des atomes hydrogénoïdes, elle fournit un facteur 8,3. Nous prendrons la moyenne de ces deux valeurs, soit 7,3. En intégrant la section de choc ainsi obtenue sur une distribution maxwellienne des électrons, à 7 500°, on obtient une probabilité de transition par collisions électroniques :

$$C_{12} = 3,65.10^{-7} s^{-1} \quad \text{si} \quad Ne = 10^4 \text{cm}^{-3}.$$

Le nombre de désexcitations par collisions est négligeable devant le nombre de transitions spontanées. L'équation de l'équilibre statistique pour deux niveaux s'écrit donc

(6) $$N_1 C_{12} = N_2 A_{21}.$$

L'énergie émise dans la raie est

(7) $$j(\text{Mg I}) = n_1 C_{12} E_{21},$$

soit

(8) $$j(\text{Mg I}) = 1,6.10^{-18} n(\text{Mg I}).$$

Pour calculer le degré d'ionisation de Mg I, il est nécessaire de tenir compte des recombinaisons diélectroniques. La formule donnée récemment par Burgess ([8]) permet de calculer un ordre de grandeur du coefficient de recombinaison connaissant la force d'oscillateur de la raie de résonance $(3s - 3p)$ de Mg II.

Pour une température de 7 500°, le facteur E/kT est supérieur à $5 (E/kT = 6,8)$, mais la formule donne vraisemblablement un ordre de grandeur encore tout à fait correct et surtout ne surestime certainement pas le coefficient de recombinaison en raison de la présence du facteur $\exp(-E/kT)$. On trouve

$$\alpha = 1,8.10^{-12} \text{cm}^3 s^{-1}.$$

Le nombre d'ionisations par collisions électroniques peut se calculer à l'aide de la formule conseillée par Seaton et donnée par Allen ([9]).

On trouve alors

(9) $$\frac{n(\text{Mg II})}{n(\text{Mg I})} = 0,13.$$

D'où, en particulier,

(10) $$n(\text{Mg}) = 1,13 n(\text{Mg I}).$$

En tenant compte de (3), (5), (8), (10) et du rapport d'abondance $N(O)/N(Mg) = 23,4$, on trouve

(11) $$\frac{j(\text{Mg I})}{j(\text{O II})} = 0,03.$$

Ce résultat est en parfait accord avec les observations [1] qui fournissent également un rapport $(6/192) = 0{,}031$.

3. *Excitation des raies* H *et* K *de* Ca II. — Le coefficient relatif à l'excitation des raies H et K par collisions électroniques est, pour une température de 7 500°K [10], $C_{12} = 1{,}6.10^{-4}\,s^{-1}$. On en déduit

$$j(\text{Ca II}) = 8{,}0.10^{-16}\,n(\text{Ca II}). \qquad (12)$$

Pour le nombre d'ionisations de Ca I, on peut employer la même formule que précédemment [9]. Le coefficient de recombinaison a été calculé par Burgess [11]. En tenant compte des recombinaisons diélectroniques, on trouve $\alpha \simeq 1{,}2.10^{-11}\,\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. Le degré d'ionisation de Ca I est

$$\frac{n(\text{Ca II})}{n(\text{Ca I})} = 0{,}33, \qquad (13)$$

d'où

$$n(\text{Ca}) = 4{,}0\,n(\text{Ca II}). \qquad (14)$$

Avec un rapport d'abondance $N(\text{O})/N(\text{Ca}) = 400$, on tire de (3), (5), (12) et (14)

$$\frac{j(\text{Ca II})}{j(\text{O II})} = 0{,}27. \qquad (15)$$

Le résultat est en bon accord avec les observations [1] qui fournissent un rapport de l'ordre de 0,1 à 0,2.

4. *Conclusion.* — Le fait qu'on puisse expliquer l'excitation des raies permises par le même processus que celle des raies interdites (collisions électroniques à 7 500°K) tend à montrer que les raies observées [1] dans les objets de Herbig-Haro se forment dans une même région de la nébuleuse.

Ce résultat semble en accord avec les observations de Herbig [12].

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) K. H. Böhm, *Ap. J.*, 123, 1956, p. 379.
(2) M. J. Seaton et D. E. Osterbrock, *Ap. J.*, 125, 1957, p. 66.
(3) M. J. Seaton, *M. N.*, 114, 1954, p. 154.
(4) D. E. Osterbrock, *Publ. A. S. P.*, 70, 1958, p. 399.
(5) V. I. Ochkur, *Soviets J. E. T. P.*, 18, 1964, p. 503.
(6) H. Van Regemorter, Communication privée, octobre 1965.
(7) R. V. D. R. Woolley et D. W. N. Stibbs, *The outer layers of a star*, Oxford, 1953, p. 192.
(8) A. Burgess, *Ap. J.*, 141, 1965, p. 1588.
(9) C. W. Allen, *Astrophysical Quantities*, 2e édition, Université de Londres, 1963, p. 42.
(10) C. Magnan, *Ann. Ap.*, 28, 1965, p. 512.
(11) A. Burgess et D. J. Faulkner, A publier dans M. N., 1965.
(12) G. H. Herbig, Communication privée, juillet 1965.

(Institut d'Astrophysique, 98 bis, boulevard Arago, Paris, 14e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'homomorphie entre le groupe* $SU(2, 2)$ *et le groupe conforme.* Note (*) de M. **Guy Rideau**, transmise par M. André Lichnerowicz.

On construit explicitement une application du groupe $SU(2,2)$ sur le groupe conforme, obtenant ainsi une démonstration globale de l'homomorphie entre les deux groupes.

1. Le groupe $SU(2, 2)$ est formé des matrices 4×4, de déterminant unité, conservant la forme hermitienne $|x_1|^2+|x_2|^2-|x_3|^2-|x_4|^2$; il est équivalent de le considérer aussi bien comme formé des matrices 4×4 conservant la forme $\bar{x}_3 x_1+\bar{x}_4 x_2-\bar{x}_1 x_3-\bar{x}_2 x_4$, c'est-à-dire des matrices M telles que :

$$MBM^* = B, \tag{1}$$

où :

$$B = \begin{vmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{vmatrix},$$

I, matrice unité à deux dimensions. Nous poserons :

$$M = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix},$$

où les A_{ij} sont des matrices 2×2.

La relation (1) se traduit par :

$$A_{11}A_{12}^* = A_{12}A_{11}^*, \tag{2}$$

$$A_{11}A_{22}^* - A_{12}A_{21}^* = I, \tag{3}$$

$$A_{21}A_{22}^* = A_{22}A_{21}^*. \tag{4}$$

En supposant $\det A_{22}\neq 0$, ce qui n'exclut du groupe qu'un ensemble de mesure nulle, nous poserons :

$$A_{22}=A^{-1},\qquad A_{21}=A^{-1}Y,\qquad A_{12}=XA^{-1}. \tag{5}$$

D'après (3) :

$$A_{11}=XA^{-1}Y+A^* \tag{6}$$

et, d'après (2) et (4), X et Y sont hermitiennes.

Ces relations impliquent la décomposition canonique suivante de M :

$$M = \begin{vmatrix} A^* & XA^{-1} \\ 0 & A^{-1} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} I & 0 \\ Y & I \end{vmatrix} \tag{7}$$

et $\det M = 1$ pourvu que det A soit réel.

2. L'ensemble des matrices :

$$\begin{vmatrix} I & 0 \\ Y & I \end{vmatrix}$$

peut être considéré comme un espace homogène sur lequel le groupe agit à droite. La loi de transformation correspondante s'écrit :

$$Y' = Y_0 + \Lambda_0 (Y \Lambda_0 + I)^{-1} Y \Lambda_0^{*}, \tag{8}$$

ce qu'on obtient aisément en appliquant la décomposition canonique (7) à :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ Y & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \Lambda_0^{*} & \Lambda_0 \Lambda_0^{1} \\ 0 & \Lambda_0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ Y_0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Posons :

$$Y = p_0 - \vec{p}.\vec{\sigma}, \qquad \Lambda_0 = a_0 + \vec{a}.\vec{\sigma}$$

où les composantes σ_1, σ_2, σ_3 de $\vec{\sigma}$ sont les matrices de Pauli habituelles.

Tenant compte de la relation :

$$(p_0 - \vec{p}.\vec{\sigma})(a_0 + \vec{a}.\vec{\sigma}) = a.p + (p_0 \vec{a} - a_0 \vec{p} + i\vec{a} \wedge \vec{p})\vec{\sigma}, \tag{9}$$

où $a.p$ est le produit scalaire lorentzien, il vient :

$$(I + Y\Lambda_0)^{-1} = \frac{1 + a.p - (p_0\vec{a} - a_0\vec{p} + i\vec{a} \wedge \vec{p})\vec{\sigma}}{1 + 2a.p + (a^2)(p^2)},$$

où a^2 et p^2 désignent $a.a$ et $p.p$.

D'après (9) et la formule du double produit vectoriel, il vient ensuite :

$$(I + Y\Lambda_0)^{-1} Y = \frac{p_0 + a_0 p^2 - (\vec{p} + \vec{a} p^2)\vec{\sigma}}{1 + 2a.p + (a^2)(p^2)} = p_0^{*} - \vec{p}^{*}.\vec{\sigma}. \tag{10}$$

Avec :

$$Y_0 = q_0 - \vec{q}.\vec{\sigma}, \qquad Y' = p'_0 - \vec{p}'.\vec{\sigma},$$

nous avons finalement :

$$p'_0 - \vec{p}'.\vec{\sigma} = q_0 - \vec{q}.\vec{\sigma} + \Lambda_0 (p_0^{*} - \vec{p}^{*}.\vec{\sigma}) \Lambda_0^{*}. \tag{11}$$

On reconnaît en (10) la transformation conforme particulière couramment considérée et (11) établit la correspondance cherchée. On voit, immédiatement, sur cette formule, que SU(2, 2) est recouvrement d'ordre 4 du groupe conforme.

(1) Séance du 11 octobre 1965.

(17, *rue du Chariot-d'Or, Lagny, Seine-et-Marne.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Propriétés électromagnétiques des* K_0 *et le mode* $K_0^2 \to 2\pi$. Note (*) de M. **Bernard Jouvet**, présentée par M. Francis Perrin.

La théorie des champs usuelle prévoit l'existence d'une interaction finie et non invariante de jauge des particules neutres avec les paires de photons. L'existence d'un rayon électrique non nul des K_0 entraîne alors que ceux-ci ont la petite charge calculée $\varepsilon_{K_0} \approx e.10^{-3}$, ce qui permet d'expliquer quantitativement le mode observé $K_0^2 \to 2\pi$. Les violations de principes qu'entraîne cette théorie sont discutées et divers moyens de la vérifier sont proposés.

1. On sait que la matrice S de Feynman-Dyson, déduite par application du principe de quantification canonique aux équations de champs de Maxwell-Dirac, contient divers types de termes qui, considérés comme des « scories », sont éliminés de diverses façons. Ce sont :

1° Les quantités divergentes mais invariantes de jauge qu'on élimine en les absorbant dans les constantes de renormalisation Z_1, Z_2, Z_3 et δm.

2° L'énergie propre du photon δ_{μ^2}, divergente et qui viole l'invariance de jauge de la matrice S. Indépendamment des difficultés de divergences, il est certainement nécessaire d'éliminer δ_{μ^2} de la matrice S puisque la masse expérimentale du photon est très inférieure aux limites sur δ_{μ^2} obtenues par les relations spectrales.

3° Le terme d'interaction de contact photon-photon (1) $\lambda_4(A_\mu A^\mu)^2$ qui est fini ($\lambda_4 = \alpha^2/6$), non ambigu, et qui viole l'invariance de jauge. Le fait qu'on n'ait jamais constaté de violation de l'invariance de jauge en électrodynamique, au moins celle des leptons, implique aussi son élimination de la matrice S.

Les éliminations de δ_{μ^2} et λ_4 peuvent être faites, soit par une régularisation formelle (opération qui ne peut être explicitement formulée à partir des équations des champs sans violer l'invariance de jauge), soit par renormalisation, le lagrangien contenant alors les termes en δ_{μ^2} et λ_4 et étant, comme l'est la matrice S, invariant de jauge (1).

Des scories de même type que λ_4 apparaissent dans les calculs usuels des interactions avec les photons des particules neutres (hadrons, ou états liés neutres, atome H et positonium), au moins lorsque ces particules peuvent être représentées par des champs locaux à couplage local. Par exemple, l'interaction de deux photons avec l'habillage des mésons pseudoscalaires neutres couplés à des baryons chargés de masse M_a et M_b, $\pi^0 \to p\overline{p}$, $\Xi\overline{\Xi}$ ou $K^0 \to p\overline{\Sigma}^+$, $\overline{\Sigma}^-\Xi$, est, pour une masse nulle des mésons, donnée par l'expression finie non nulle et indépendante des masses

$$\sim \int d^4 k \frac{\partial^2}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \frac{k^2 + M_a M_b}{(k^2 + M_a^2)(k^2 + M_b^2)}.$$

Cette interaction est équivalente à la donnée du couplage dans le lagrangien

(1) $$\alpha : (A_\mu A^\mu) \{ \beta_{\pi_0} (\pi_0)^2 + \beta_{K_0} \overline{K}_0 K_0 \} :$$

avec

$$\beta_{\pi_0} = \frac{2G^2}{4\pi}\left(\frac{1+\lambda^2}{(1+\lambda)^2}\right), \qquad \beta_{K_0} = 4\beta_{\pi_0}, \qquad \lambda = \frac{F}{D} \approx \frac{2}{3}, \qquad \frac{G^2}{4\pi} \approx 15.$$

Ces interactions sont manifestement non invariantes de jauge et la question se pose de savoir si l'on doit les considérer comme un accident de la théorie de Feynman ou au contraire comme l'indice de violations dynamiques de symétries qui n'ont pas encore été observées. En effet, dans le cas où les particules neutres (hadrons ou atomes) sont composées,

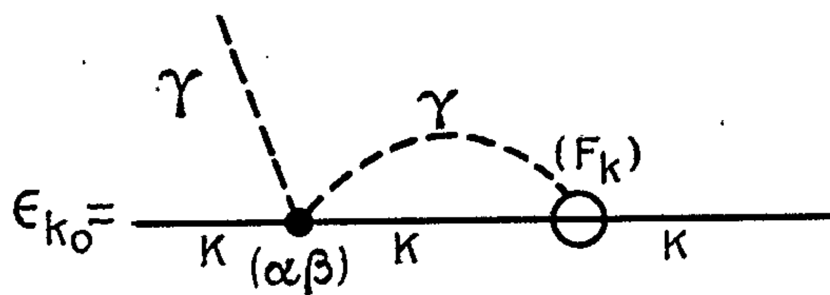


Fig. 1.

ces interactions sont d'origine purement dynamiques et leur élimination ne se justifie que dans la mesure où l'expérience en démontre la nécessité. On a par ailleurs des exemples de matrices S qui ne possèdent pas les symétries des équations dont on les déduit ([2]).

Examinant les effets observables qui résultent de (1), nous trouvons qu'ils expliquent quantitativement l'anomalie ([3]) du mode $K_0^2 \to 2\pi$.

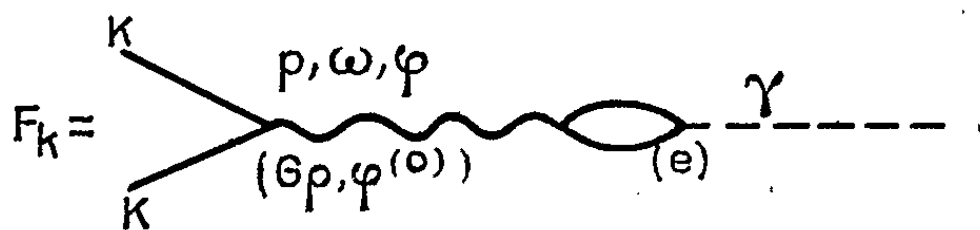


Fig. 2.

L'explication de ce seul effet pouvant fort bien être une coïncidence, nous proposons diverses expériences susceptibles d'en confirmer le bien-fondé.

2. Les couplages (1) ont pour conséquence l'existence du processus décrit par le graphe de la figure 1, dans lequel l'un des photons est absorbé par la distribution de charge de la particule neutre. Cet effet est nul pour le π_0 dont le facteur de forme est $\equiv 0$, mais ne l'est pas pour le K_0 qui, constitué de particules de masses différentes (à cause des violations de SU_3), a certainement un rayon quadratique moyen non nul. Ainsi les violations de SU_3, associées à (1), induisent une petite charge électrique pour les mésons « neutres » d'étrangeté non nulle.

Nous avons estimé le facteur de forme électrique $F_K(q^2)$ du méson K d'après le modèle caractérisé par le graphe de la figure 2.

Si les mésons ρ, ω, φ sont composés, les éléments de matrices de transition $\gamma \to \rho$, $\varphi^{(0)} = \varphi \cos\theta + \omega \sin\theta$ sont ([1]) $-eq^2/G_{\rho,\varphi(0)}$, avec

$$G_{\varphi(0)} \approx \sqrt{3}\, G_\rho, \qquad \theta \approx 40^\circ.$$

Alors

$$F_K(q^2) \approx \frac{e}{\sqrt{2}} \frac{M_0^2 q^2}{(q^2 + \overline{M}^2)^2}, \qquad M_0^2 = M_\rho^2 - (M_\varphi^2 \cos^2\theta + M_\omega^2 \sin^2\theta) \approx (500\ \text{MeV})^2,$$

$\overline{M}$, masse moyenne de l'octet vectoriel ≈ 770 MeV.

Pour calculer des effets dans lesquels l'invariance de jauge est violée, il est nécessaire de déterminer auparavant dans quelle jauge particulière *doivent toujours être émis les photons*. Le fait que cette jauge ne soit pas observable dans les interactions des leptons n'implique pas qu'il n'existe pas une jauge naturelle; celle-ci ne peut en effet se manifester que par l'intervention de couplages non invariants. De façon analogue, l'invariance d'isospin des interactions fortes n'empêche pas qu'il existe un choix d'axes naturels qui n'est décelable que lorsque cette invariance est violée (par les champs électromagnétiques et les interactions faibles). Cette jauge « naturelle » doit certainement être telle que les sections efficaces que nous calculons soient positives, la représentation des photons scalaires comme des fantômes étant donc exclue, ou interprétée différemment. Nous avons envisagé comme hypothèse de travail la possibilité concrétisée par le propagateur ([5]) $\Delta_{\mu\nu}^F = (\delta_{ij}/k^2 - i\varepsilon) + (\delta_{\mu 4}\, \delta_{\nu 4}/k^2 + i\varepsilon)$.

Les photons scalaires γ^0 qui seuls interviennent dans les processus que nous envisageons sont alors des *particules anticausales*.

Calculée dans cette « jauge naturelle », la charge du méson K^0 est

$$\varepsilon_{K_0} \approx \frac{e}{\sqrt{2}} \frac{\alpha}{2^3 \pi^2} \frac{M_0^2}{\overline{M}^2} \beta_K \approx e.10^{-3} \approx 0,3.10^{-3}.$$

L'inclusion d'un facteur de forme au vertex KKA^2 réduirait de moitié cette estimation. Au contraire, si $F/D \approx 0$ ou $D/F \approx 0$, ε_{K_0} est doublé. La sensibilité de ce rapport aux variations de M_0 et $\overline{M}$ indique que le nombre que nous donnons n'est qu'un ordre de grandeur.

Calculé dans cette même jauge en utilisant l'unitarité (partie imaginaire de l'énergie propre électromagnétique du K_0^2), le rapport des temps de vie $\tau_1/\tau_2 \equiv [\tau(K_1^0 \to 2\pi)/\tau(K_0^2 \to 2\pi)]$ est

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\varepsilon_K^2}{4\pi} \left\{ \int_{M_2^2 - E^2}^{M_2^2} \frac{(M_2^2 - a)\, da}{(a - M_1^2)^2 + \left(\frac{M_1}{\tau_1}\right)^2} = \frac{3\pi}{2} \tau_1 \Delta M_{12} + \operatorname{Log} \frac{E^2}{\Gamma_1} \approx 25 \right\},$$

en prenant

$$\Delta M_{12} \tau_1 \approx 1, \qquad \Gamma_1 = \frac{M_1}{\tau_1} \approx M_1^2.10^{-14} \qquad \text{et} \qquad E \approx 1\ \text{MeV}$$

pour l'incertitude ([3]) sur la mesure de la masse totale des 2π émis dans le mode K_0^2.

Donc $\varepsilon_K \approx 1{,}4 . 10^{-3}$ si $\tau_1/\tau_2 \approx (2 . 10^{-3})^2$, valeur expérimentale. Cette valeur de ε_K est cependant environ 5 fois plus grande que la limite inférieure $\varepsilon_K > 0{,}3 . 10^{-3}$ qu'on déduit de l'expérience de Leipuner et coll. (6)

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\Omega} = \frac{1}{\Delta \cos\theta} \int_0^{\Delta \cos\theta} d\cos\theta \, \frac{4\alpha^2 \left(\frac{\varepsilon_K}{e}\right)}{p^2} \, \frac{1}{\left(\theta^2 + \frac{\mu^2}{p^2}\right)^2} \lesssim 2 . 10^{-20}\,\text{cm}^2,$$

en prenant $\Delta \cos\theta \approx 3 . 10^{-3}$, $1/\mu = 1/2\, m\alpha = 5/2 . 10^{-9}$ cm, portée de la distribution de charge.

3. Si l'interprétation que nous proposons est correcte, plusieurs principes liés à l'invariance de jauge sont faiblement violés.

1° La conservation de la charge dans la désintégration des K_0 : un faisceau de K_0 perd sa charge avec une décroissance exponentielle à mesure qu'il se transforme en K_0^2 neutres et en paires de pions.

2° Le principe de quantification des charges, celles-ci pouvant ne pas être des multiples entiers de e.

3° La causalité (à moins qu'une nouvelle interprétation de la quantification des photons scalaires soit proposée).

Les violations éventuelles des deux premiers principes sont les plus faciles à tester en étudiant les interactions électromagnétiques des K_0 et particulièrement leurs interactions avec les électrons :

Les termes (1) peuvent être mesurés directement dans les réactions $e + e \rightarrow e + e + 2\pi_0$ ou $\overline{K}_0 K_0$. La charge des K_0 ou $\overline{K}_0$ produit sur une longueur de parcours $p\tau_1/M_1$ des effets d'ionisation ou d'arrachement des électrons atomiques, 10^6 fois plus faibles que pour des K^+ de même impulsion.

On doit aussi s'attendre à ce que les champs électromagnétiques de fréquence $\nu \sim \Delta M_{12}$ provoquent des transitions $K_0^2 \leftrightarrow K_0^1$.

Cependant s'il y a réellement une violation du principe de causalité, l'action de faisceaux de photons peut être inopérante, inconvénient que ne devraient pas présenter les ondes stationnaires.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) B. Jouvet, *Nuovo Cimento*, 20, 1961, p. 28.

(2) Y. Nambu, G. Jona et Lasinio, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 349 et 124, 1961, p. 246.

(3) J. H. Christenson, J. W. Cronin, V. L. Fitch et R. Turlay, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 138.

(4) B. Jouvet, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 307.

(5) G. Källén, *Handbuch der Physik*, 5, 1958, p. 190, équations (7.5) et (7.13).

(6) L. B. Leipuner, W. Chinowsky, R. Crittenden, R. Adair, B. Musgrave et F. T. Shively, *Phys. Rev.*, 132, 1963, p. 2285.

Ces auteurs, qui ont envisagé l'existence d'une charge des K_0, donnent la limite $\varepsilon_K/e \approx 2{,}4 . 10^{-8}$ mais en reliant leur mesure à $(d\sigma/d\Omega)(0)$ et en prenant $\mu^{-1} = (m\alpha)^{-1}$, rayon de Bohr, mais non de la distribution de charge.

(Laboratoire de physique Atomique,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot, Paris*, 5e.)

ULTRASONS. — *Distribution d'amplitude des vibrations ultrasonores d'un disque de titanate de baryum.* Note (*) de M. **Claude Gazanhes**, présentée par M. René Lucas.

Lorsqu'on excite un disque de céramique de titanate de baryum polarisé perpendiculairement à ses faces il présente ([1]) une suite de fréquences de résonance ou partiels. La distribution d'amplitude des vitesses $U_\omega(x)$ pour une pulsation ω n'est pas uniforme sur toute la surface du disque, mais dépend des dimensions de celui-ci ([2]) et en particulier du rapport diamètre-épaisseur. En général les courbes obtenues sont compliquées et peuvent être représentées par des séries de fonctions de Bessel.

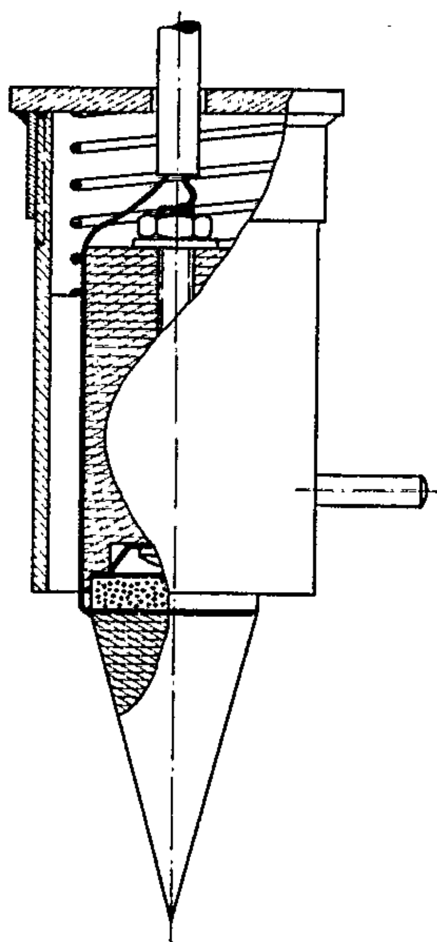


Fig. 1.

On s'est proposé de déterminer une telle série; on a donc construit une sonde piézoélectrique qui permet de relever les fonctions $U_\omega(x)$, et à partir de ces relevés on a calculé sur un exemple les coefficients de la série de fonctions de Bessel correspondante.

L'élément actif de la sonde (*fig.* 1) est un petit disque de $TiBaO_3$ de 2 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre.

Sa constante de fréquence a pour valeur 2 600 kHz.mm^{-1}, ce qui correspond à une résonance propre de 1300 kHz. Dans la suite les relevés n'ont jamais été effectués au-delà de 1000 kHz.

Le disque est monté en accéléromètre, ses faces planes et argentées constituent les électrodes. Un cône de « lucoflex » (chlorure de polyvinyle) collé sur sa face avant vient porter par sa pointe sur le disque à étudier.

La face arrière est chargée par un cylindre de « lucoflex »; un ressort assure une pression constante lorsque la pointe se déplace sur la surface du disque.

Le signal recueilli aux bornes de la sonde est envoyé après amplification à l'entrée d'un oscilloscope cathodique.

Le disque à étudier est excité à l'aide d'un générateur H. F. suivi d'un amplificateur de puissance de 10 W. Une partie de la tension d'excitation

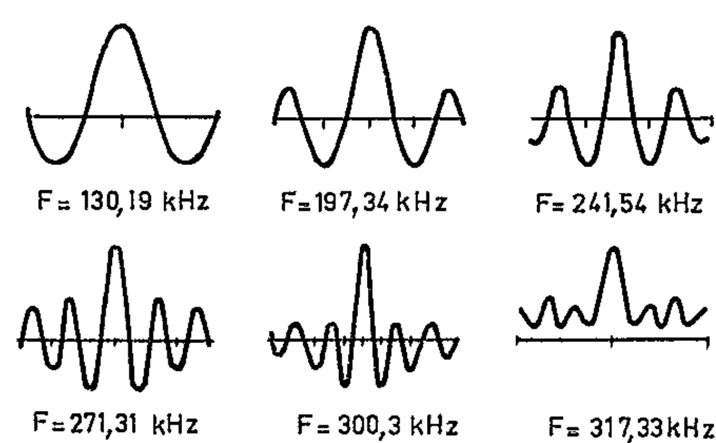
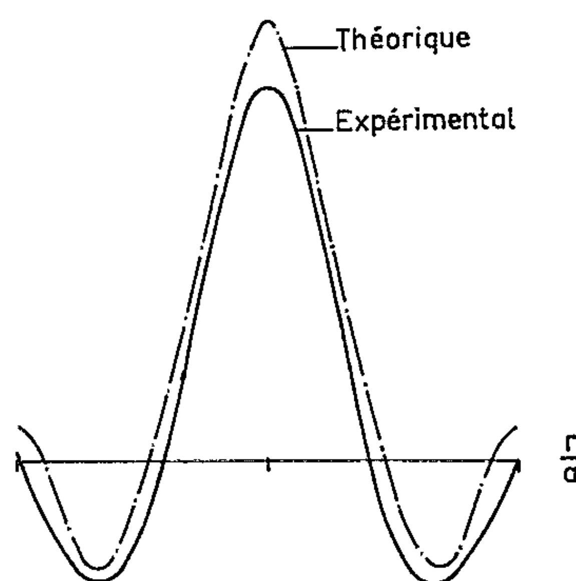


Fig. 2.



F = 130,19 kHz

Fig. 3.

sert à synchroniser l'oscilloscope afin de noter la phase de la vibration à la surface du disque. Les courbes sont relevées par points tous les millimètres. On vérifie en faisant pivoter le disque autour de son axe que la distribution d'amplitude est bien de révolution. La figure 2 montre les courbes $U_m(x)$ obtenues avec un disque de 60 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur. On a porté en abscisse les valeurs réduites $x = r/a$ (a étant le rayon du disque) le long d'un diamètre du disque, en ordonnées les amplitudes relatives Ux/U_0 (U_0 étant la valeur au centre du disque).

Si l'on suppose que sur la surface du cylindre il n'y a pas de composante tangentielle de la tension on obtient l'équation

$$J_1(\alpha a) = 0 \qquad (1)$$

pour satisfaire les conditions aux limites. On peut donc représenter la fonction $U_\omega(r/a)$ par une série de Dini de fonctions de Bessel [3] :

$$\sum_{i=1}^{\infty} a_i J_0\left(\beta_i \frac{r}{a}\right), \tag{2}$$

où les β_i sont les racines de l'équation (1). Les coefficients a_i se déterminent à partir de $U_\omega(r/a)$. Le calcul fait à l'aide d'une machine arithmétique C. A. B. 500 et en se limitant aux quatre premiers termes de la série donne pour le disque ci-dessus et la fréquence de 130,19 kHz :

$$U_\omega\left(\frac{r}{a}\right) = \text{Cte}\left[J_0\left(\beta_1 \frac{r}{a}\right) + 1{,}378\, J_0\left(\beta_2 \frac{r}{a}\right) - 0{,}371\, J_0\left(\beta_3 \frac{r}{a}\right) + 0{,}316\, J_0\left(\beta_4 \frac{r}{a}\right)\right],$$

où les β_i solutions de (1) ont pour valeur

3,8317, 7,0156, 10,1735, 13,3237, ...

La figure 3 montre la courbe expérimentale et la courbe théorique. On peut obtenir une bonne coïncidence en calculant un plus grand nombre de termes de la série (2). Cela devient même nécessaire lorsque la fréquence augmente et que le mode de vibration devient complexe.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) R. R. AGGARWAL, *J. A. S. A.*, 24, n° 5, 1952, p. 463-467; D. C. GAZIS et R. O. MINDLIN, *J. Appl. Mech.*, 27, E 3, 1960, p. 541-547.
(2) E. A. G. SHAW, *J. A. S. A.*, 28, n° 1, 1956, p. 38-50.
(3) G. PETIAU, *La théorie des fonctions de Bessel*, édition du C. N. R. S., 1955.

(*Centre de Recherches physiques,
31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Caractéristiques de fonctionnement d'une lampe de Schüler (lampe à cathode creuse) à deux anodes.* Note (*) de MM. **Maurice Becart** et **Maurice Marsil**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous donnons les caractéristiques d'une lampe à deux anodes que nous comparons à la lampe classique à une anode.

1. Dans deux Notes précédentes [1] nous donnions les caractéristiques d'une lampe de Schüler classique (une anode et une cathode creuse) à refroidissement par eau. Nous avions utilisé comme gaz de remplissage successivement l'argon, l'hélium, l'oxygène et l'air.

Nous avons réalisé une lampe de Schüler à deux anodes placées symétriquement par rapport à la cathode creuse représentée par la figure 1. Au centre, la cathode en laiton recouvert d'une gaine d'aluminium spectroscopiquement pur est refroidie par circulation d'eau; le cylindre central, dans lequel se fait la décharge a 4 mm de diamètre et 40 mm de longueur. De part et d'autre de la cathode, se trouvent deux anodes identiques, formées pour chacune d'elles d'un rodage conique en laiton (partie hachurée), dans lequel coulisse un cylindre d'aluminium, ce qui permet de régler la distance anode cathode. Les deux anodes sont terminées par une lame de quartz.

Les gaz de remplissage utilisés dans la lampe sont l'argon, l'hélium, l'oxygène et l'air, ce qui permet une étude comparative de cette source avec la lampe à une anode. Nous avons utilisé aussi le néon.

2. La lampe est alimentée par un transformateur à point milieu ($V_{eff} = 1500$ V). Les deux alternances redressées par des valves V. H. 7 400, chargent une batterie de six condensateurs de 10 μF placés en parallèle. Une résistance variable R, en série avec la lampe, évite la production de décharge en forme d'arc entre anode et cathode.

Nous appellerons I l'intensité du courant continu dans la lampe, V' la tension continue aux bornes de l'alimentation électrique, V la tension continue aux bornes de la lampe. V est une fonction de I et de la pression p du gaz dans la lampe.

Nous savons que le fonctionnement du redresseur peut être caractérisé par une relation de la forme

$$V' = V_0 - \rho I, \qquad \text{avec} \quad V_0 = 2\,700\ \text{V},$$

la tension aux bornes de la lampe s'écrivant

$$V = V' - RI = V_0 - (\rho + R)\,I,$$

R étant constant et p variable; le diagramme $V = f(I)$ donne un réseau de droites concourant au point $I = 0$, $V = V_0$. Ce réseau est pratiquement indépendant de la nature du gaz de remplissage.

La figure 2 représente à la fois le diagramme $V' = f(I)$ et celui de $V = V_0 - (\rho + R) \cdot I$ pour six valeurs de la résistance R (6 000, 10 000, 14 000, 18 000, 22 000 et 33 000 Ω). Ce diagramme a été établi en prenant l'oxygène comme gaz de remplissage, mais il est pratiquement le même quel que soit le gaz utilisé, les variations de la résistance électrique du gaz de remplissage étant trop faibles pour modifier d'une façon notable la pente des droites.

3. Hélium. — Comme avec la lampe de Schüler classique, les courbes isobares (p = Cte, R variable) constituent un réseau de droites sensiblement parallèles (*fig.* 3).

Néanmoins il est à remarquer que, dans le cas de la lampe à deux anodes, il y a toujours concentration dans le trou cathodique pour des pressions

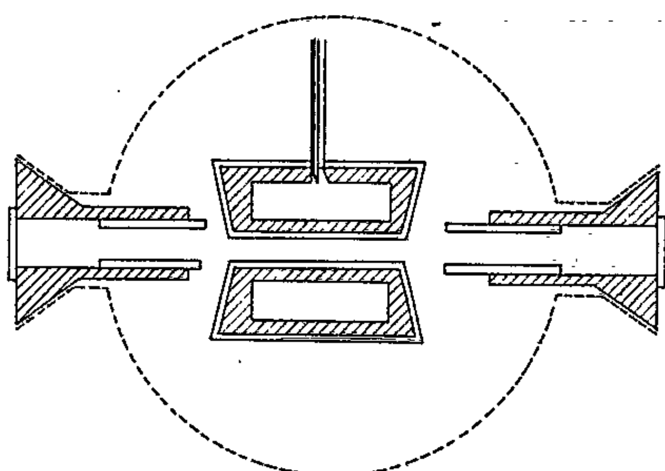


Fig. 1.

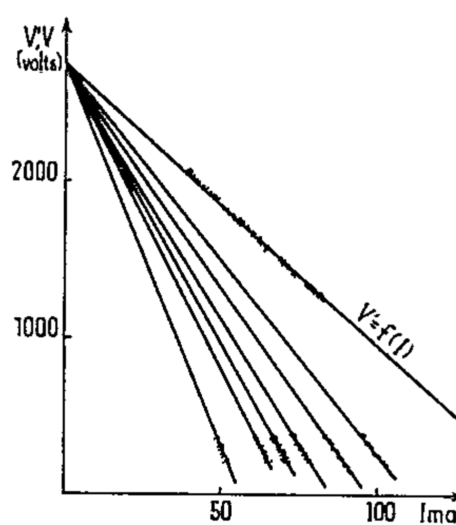


Fig. 2.

d'hélium nettement inférieures à celle utilisées précédemment (0,323 au lieu de 0,480 mm de mercure). Les valeurs de V sont aussi plus faibles de sorte que pour une meilleure concentration cathodique, la puissance électrique consommée est plus faible; autrement dit, pour une puissance donnée au générateur, les pertes d'énergie étant beaucoup plus faibles, la lampe à deux anodes permet d'obtenir des spectres nécessitant une énergie plus grande.

La figure 4 représente les courbes $V = f(p)$ pour des intensités de 50 et 100 mA. La courbe correspondant à $I = 0$, obtenue par extrapolation, a été aussi tracée.

Les trois courbes ont le même aspect et présentent une discontinuité pour $p = 1{,}1$ mm, alors que pour la lampe classique elle apparaissait pour 2,5 mm.

Remarques. — 1. Une étude spectrale est en cours pour essayer d'expliquer les raisons de cette discontinuité, ainsi que le changement de pression suivant le type de lampe employée.

2. Quel que soit le gaz utilisé, les résultats ont toujours été parfaitement reproductibles chaque fois que la cathode avait été parfaitement dégazée.

4. Air. — Les isobares (*fig.* 5) ne sont plus des droites parallèles entre elles, mais constituent trois familles de droites correspondant à trois zones de pression

a. des pressions comprises entre 3,978 et 1,177 mm de mercure;
b. » » » 1,177 » 0,597 »
c. » » » 0,597 » 0,116 »

Ces trois régimes, décelés par les caractéristiques électriques du fonctionnement de la lampe, correspondent à des états de plus en plus importants du dégazage de la surface cathodique et permettent l'obtention de spectres atomiques de l'aluminium. L'aluminium est d'autant plus ionisé que la pression est plus faible.

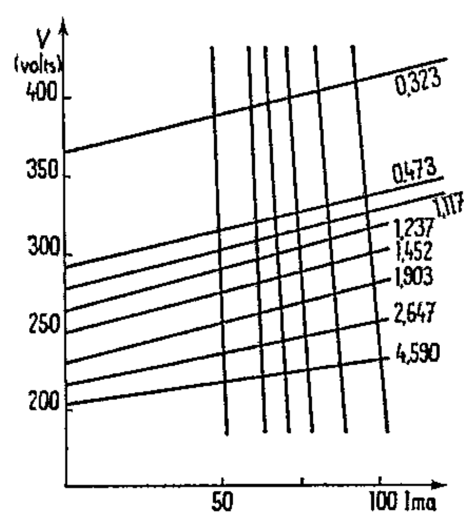


Fig. 3.

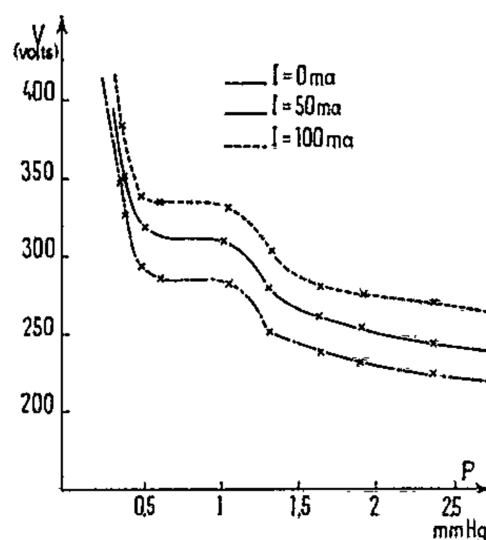


Fig. 4.

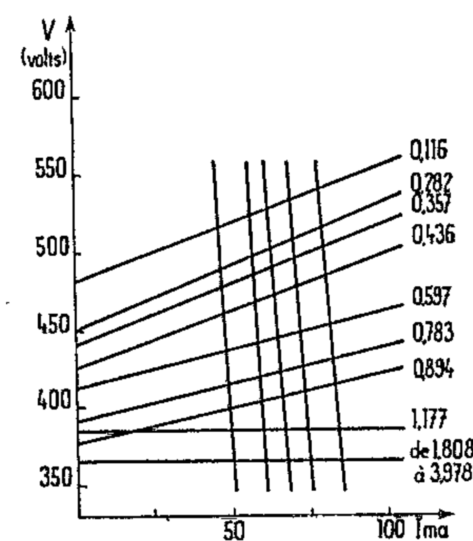


Fig. 5.

En même temps, l'aluminium de la surface cathodique, qui est pulvérisé, absorbe l'oxygène de l'air et apparaissent dans le spectre les bandes de la molécule Al O, système $^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$. On voit aussi, avec une intensité plus faible, les bandes des molécules NO et NO^+.

La figure 6 représente les caractéristiques $V = f(p)$ de la lampe. Contrairement aux résultats obtenus avec la lampe à une anode pour $I = 50$ mA, la courbe n'offre plus de discontinuité, et la concentration cathodique persiste jusqu'à $p = 0{,}116$ mm, ce qui explique l'allure asymptotique de la courbe. On voit que le premier changement de pente des isobares pour ($p = 1{,}177$ mm) correspond ici à la différenciation des courbes $I = 50$ mA et $I = 100$ mA. Le second changement de pente des isobares ($p = 0{,}436$ mm) ne peut être décelé sur le graphique car, à partir de cette pression, les courbes tendent à devenir asymptotes à l'axe des ordonnées.

5. Oxygène. — D'après la comparaison des figures 5 et 7 :

a. On retrouve trois régimes de fonctionnement caractérisés par la variation de pente des isobares.

b. Les pentes des isobares sont identiques pour les faibles pressions (air, $p = 0{,}436$ mm ; oxygène, $p = 0{,}380$ mm).

c. Les tensions aux bornes de la lampe, travaillant en atmosphère d'oxygène, sont toujours supérieures à celles trouvées avec l'air.

Donc, pour les faibles pressions, lorsque l'air est gaz de remplissage, c'est l'oxygène qui impose les caractéristiques électriques de la décharge. Spectroscopiquement, nous l'avons dit, on voit se renforcer le spectre de Al O.

Jusqu'à $p = 0{,}846$ mm, la figure 8 montre que la caractéristique $V = f(p)$ est une droite horizontale. Ce régime correspond à l'apparition et au renforcement du spectre de la molécule Al O; la variation de pression dans la lampe fait varier l'intensité du courant, la pulvérisation d'aluminium est plus intense et l'intensité des bandes du spectre varie de la même façon.

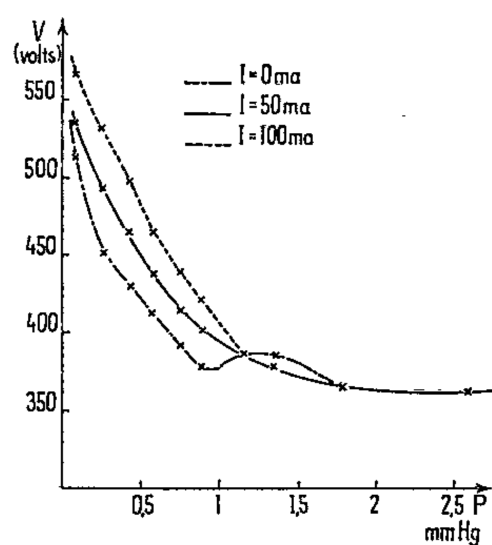


Fig. 6.

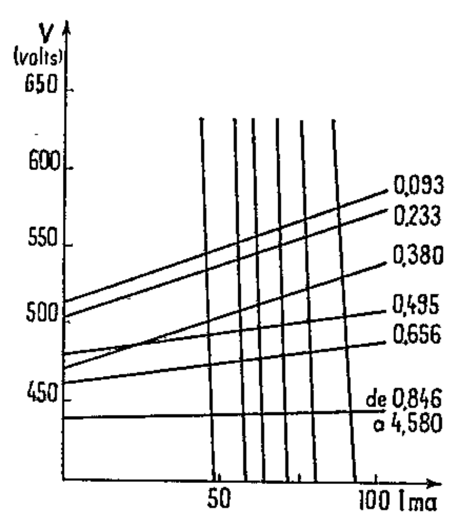


Fig. 7.

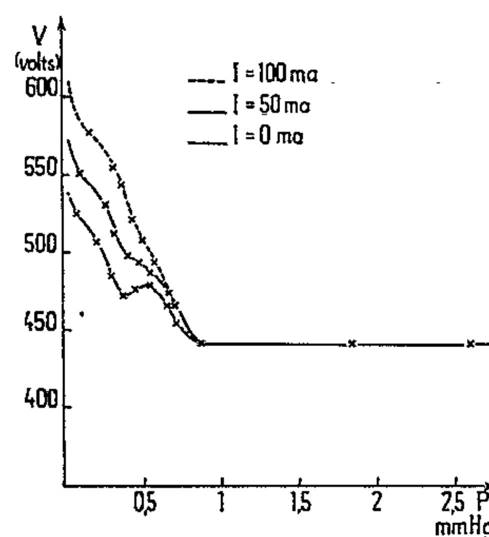


Fig. 8.

A partir du point ($p = 0{,}846$ mm, $V = 440$ V) on a toujours concentration de la décharge dans le trou cathodique mais la caractéristique ne présente plus une variation régulière. Aux irrégularités correspondent dans le spectre l'apparition des spectres atomiques de Al^{+}, Al^{++} et du spectre de la molécule O_2^{+}. Nous avons également étudié l'oxygène, l'argon et le néon.

6. Conclusion. — La lampe à deux anodes présente par rapport à la lampe classique les avantages suivants :

a. La concentration cathodique se fait dans un plus large domaine de pression.

b. Il y a augmentation de la pulvérisation cathodique.

c. Pour des intensités spectrales comparables, la lampe nécessite des tensions moins élevées, ce qui est important dans le cas où par exemple l'effet Stark peut être un élément perturbateur.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) J. Roig et M. Becart, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1262 et 1606.

(*Département de Physique, Laboratoire de Spectroscopie ultraviolette, Faculté des Sciences*, 50, *rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Génération d'harmoniques de la demi-fréquence giromagnétique électronique dans un système à double faisceau.* Note (*) de MM. **Jack Olivain**, **Claude Etiévant** et **Mariano Pérulli**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude expérimentale du spectre des fréquences d'oscillation engendrées dans la collision de deux faisceaux d'électrons s'interpénétrant parallèlement à un champ magnétique, a révélé l'existence d'harmoniques de la demi-fréquence giromagnétique électronique. La fréquence, l'amplitude et la largeur de ces raies ont été étudiées.

Le dispositif expérimental a été décrit précédemment ([1]). Il comprend une enceinte à vide de longueur 73 cm, aux extrémités de laquelle sont disposés deux canons à électrons permettant de projeter l'un contre

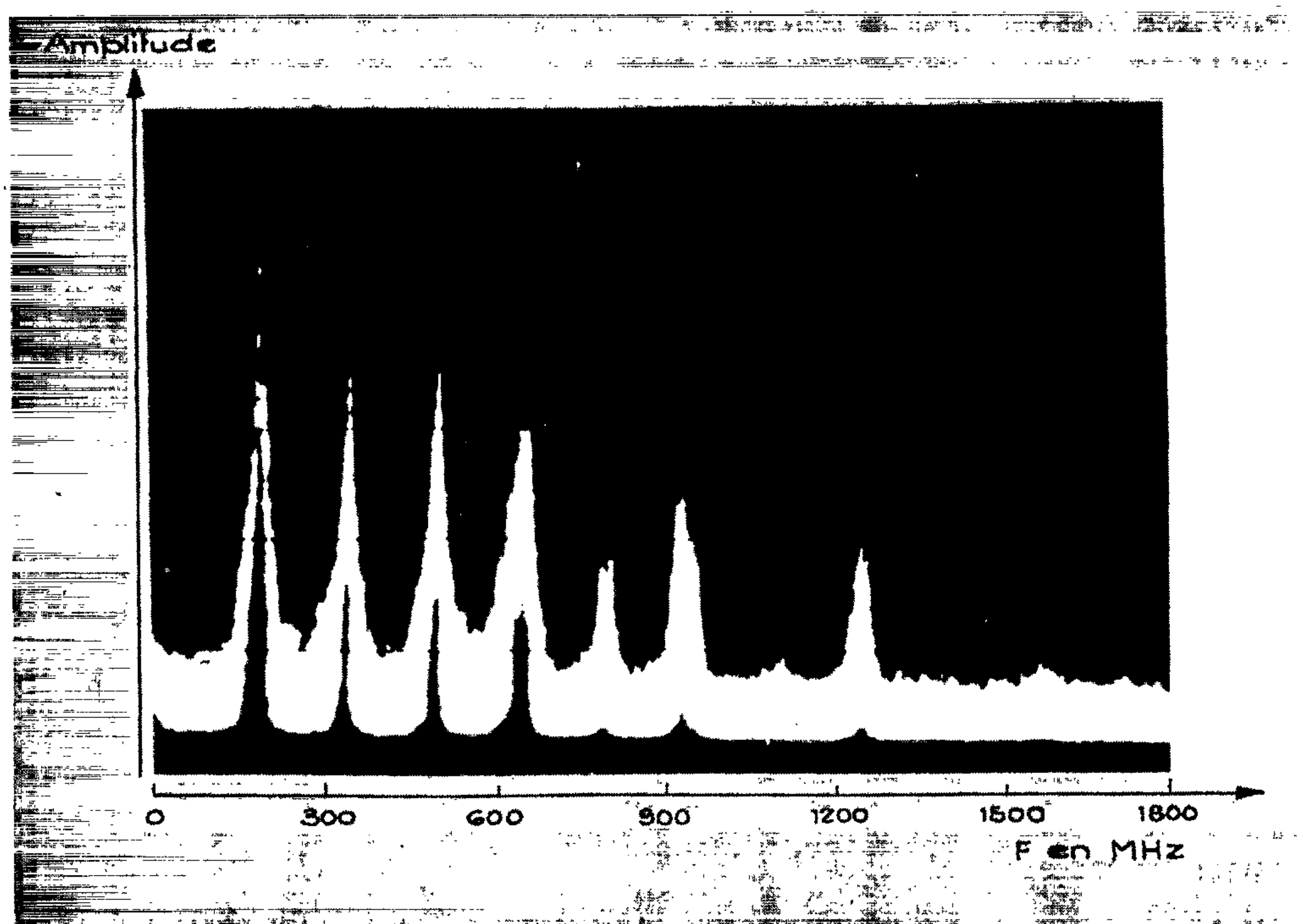


Fig. 1. — Interaction double faisceau.

Génération d'harmoniques de la demi-fréquence giromagnétique électronique. Champ magnétique : 115 gauss. Haute tension d'accélération : 2 000 V. Intensité du courant de chaque faisceau : 17 mA. Pression : 10^{-6} torr. Amplification verticale logarithmique.

l'autre deux faisceaux de diamètre 1 cm, d'intensité 1 à 30 mA et d'une énergie inférieure ou égale à 2 keV. Un champ magnétique homogène est établi parallèlement à la direction des faisceaux. Une étude antérieure ([1]) avait démontré l'existence d'une raie de forte amplitude à la

demi-fréquence giromagnétique électronique. Cette étude reprise dans un domaine de fréquences plus étendu et avec une sensibilité plus élevée nous a permis d'observer en plus de cette raie, la présence de raies aux fréquences harmoniques de cette dernière. Nous avons relevé un nombre élevé d'harmoniques, pouvant aller jusqu'à 16 avec un champ magné-

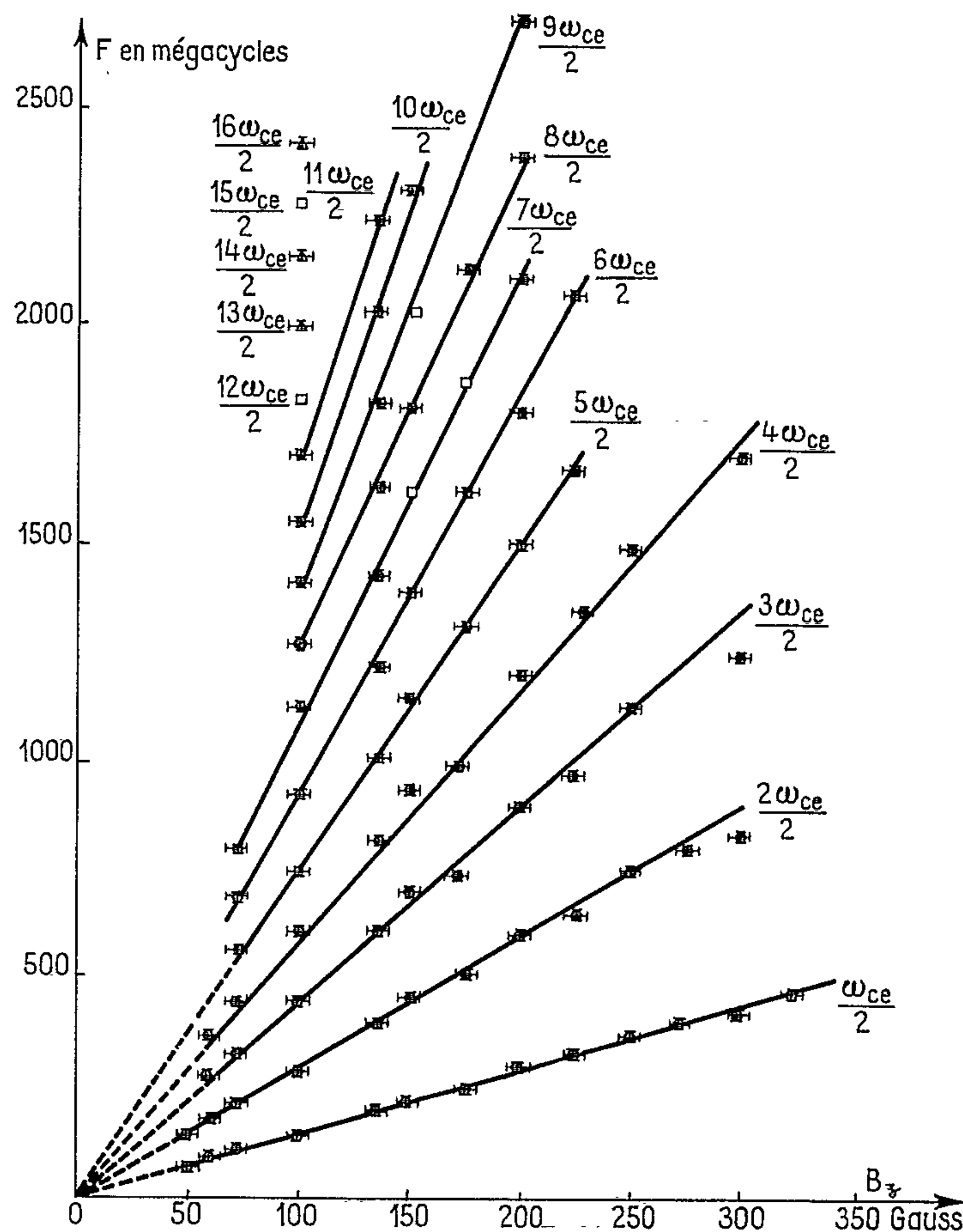


Fig. 2. — Excitation d'harmoniques de la demi-fréquence cyclotronique dans un système double faisceau
H. T. = 2000 V; I_f = 12 mA; P = 2.10^{-6} torr.

Fréquence observée en fonction du champ magnétique.
- O Fréquence observée (raie photographiée).
- △ Fréquence observée (raie non photographiée).
- □ Raie prévue mais non observée.

tique de 100 gauss. Toutefois aucun harmonique n'a pu être observé pour des champs inférieurs à 50 gauss ou supérieurs à 350 gauss.

Nous avons vérifié, à l'aide d'une cible escamotable, qu'au dessous de 50 gauss les faisceaux n'étaient plus focalisés, ce qui explique la limite inférieure du champ magnétique. La limite supérieure pourrait être liée

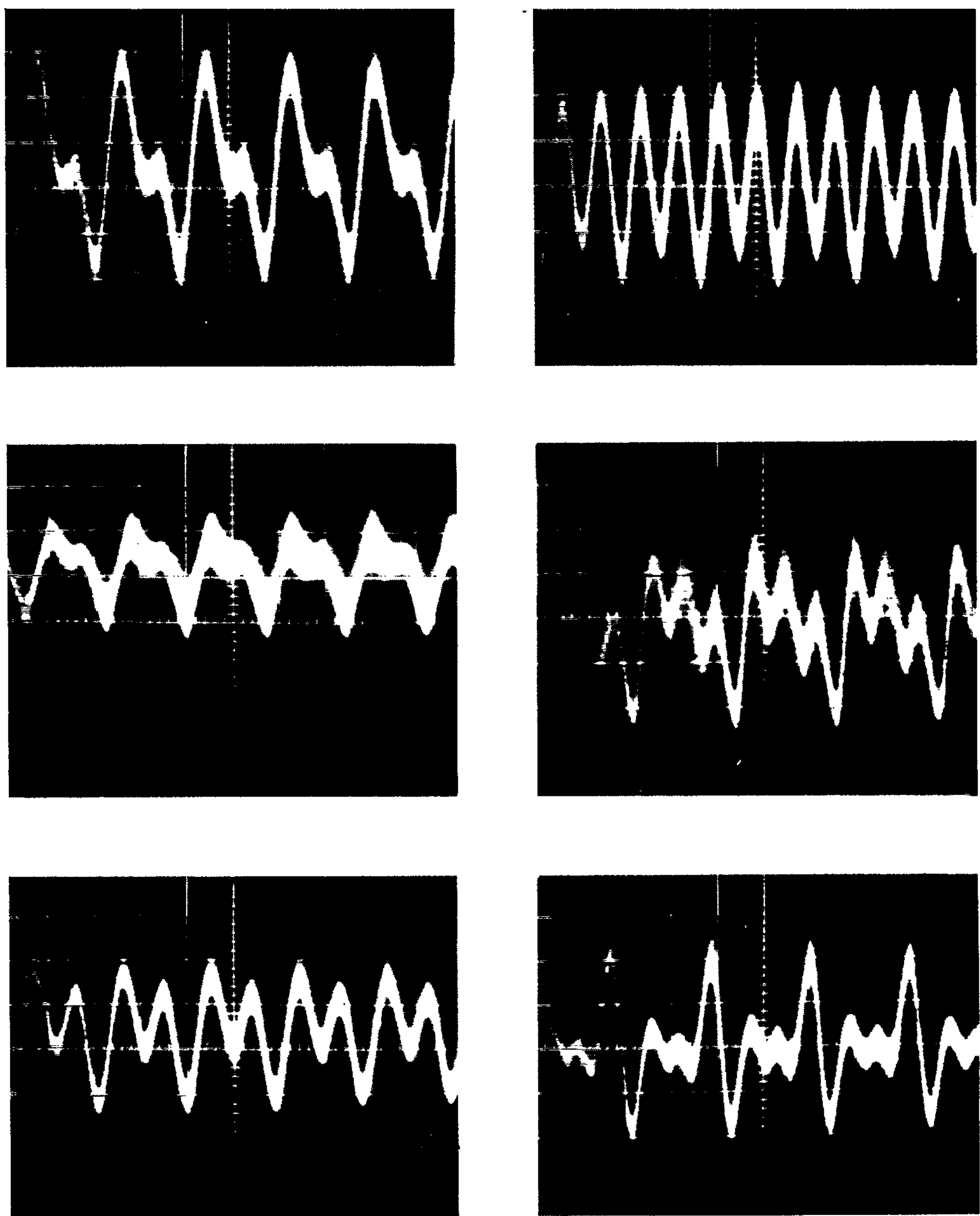


Fig. 3. — Génération d'harmoniques de la demi-fréquence giromagnétique dans un système symétrique de deux faisceaux d'électrons.

Oscillogrammes représentant le courant collecté par la sonde en fonction du temps et mettant en évidence la variation de l'amplitude relative des premiers harmoniques de $\omega_{ie}/2$ pour différentes valeurs du champ magnétique (ces valeurs ne diffèrent que de quelques pour-cent).

Conditions expérimentales : $B_2 \simeq 145$ gauss; H. T. $\simeq 2$ kV; $I_f = 12$ mA.

Horizontalement temps : $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ s/car.

Verticalement courant sonde : 0,4 mA/car.

à un effet d'amortissement. L'onde « plasma » d'un faisceau par exemple peut se propager si

$$K_{\parallel} V_{thf} \ll \omega_{pe},$$

ce qui, au voisinage d'une fréquence instable, s'écrit

$$\frac{n\omega_{ce}}{2U_z} V_{thf} \ll \omega_{pe},$$

$K_{\parallel}$ désignant le nombre d'onde dans la direction du champ magnétique, V_{thf} et U_z la vitesse thermique et la vitesse dirigée du faisceau, ω_{pe} et ω_{ce} les fréquences plasma et cyclotronique.

L'amplitude des différents harmoniques décroît généralement d'une manière rapide d'un harmonique au suivant. Il existe par exemple une atténuation de 15 dB entre le fondamental et le quatrième harmonique, 50 dB entre le fondamental et le 11e harmonique.

La largeur à mi-hauteur des raies croît linéairement avec le rang de l'harmonique. Dans les cas étudiés nous avons mesuré une largeur relative $\Delta\omega/\omega = 4,5 \cdot 10^{-3}$. Cette largeur paraît pouvoir être attribuée à l'effet Doppler ce qui conduit dans le cas présent à

$$\Delta\omega = \frac{V_{thf}}{U_z} \frac{n\omega_{ce}}{2},$$

n désignant le rang de l'harmonique. Or, de précédentes analyses de l'énergie longitudinale du faisceau ont montré que $V_{th}/U_z \neq 5 \cdot 10^{-3}$ ce qui est en bon accord avec les résultats présents.

Nous avons pu écarter d'autres interprétations possibles de cet élargissement notamment celles faisant appel à l'influence des fluctuations des tensions d'alimentation des canons et de l'enroulement magnétique.

Nous représentons ci-dessus des oscillogrammes représentant le courant collecté par une sonde de Langmuir en fonction du temps. Ceux-ci montrent à la demi-fréquence giromagnétique une oscillation sinusoïdale, plus ou moins déformée par la présence des premiers harmoniques. L'amplitude relative de ces derniers était commandée par d'infimes variations de l'intensité du champ magnétique ou de la vitesse des faisceaux.

Dans une prochaine Note nous discuterons les mécanismes responsables de l'excitation des harmoniques de la fréquence $\omega_{ce}/2$.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

(1) C. Etiévant et M. Perulli, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 855.
(2) B. Maxum, *Ph. D. Thesis*, Berkeley, 1963.

(Groupe de Recherches de l'Association EURATOM-C. E. A. sur la Fusion Fontenay-aux-Roses, Seine.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Confinement d'un plasma peu dense par des champs haute fréquence et magnétique statique.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli, Georges Mourier, Rolland Roux** et **Pierre Vial**, transmise par M. Francis Perrin.

On expose un ensemble de résultats expérimentaux mettant en évidence l'efficacité des champs H. F. du mode sphérique TE_{110}, associés à un champ magnétique statique à allure parabolique, pour le confinement de plasmas peu denses.

1. Introduction. — L'objet de cette Note est de décrire certains aspects de l'interaction du champ du mode TE_{110} excité dans une cavité sphérique avec un plasma transparent $\omega_p < \omega_{H.F.}$ en présence d'un champ magnétique à allure parabolique ([1]).

La théorie et les résultats expérimentaux ont été exposés dans d'autres publications [([1]), ([2]), ([3])].

Dans cet article expérimental, nous analysons les mesures de courants sondes et de rayonnement X, associés avec le chauffage du plasma par les champs de très grandes amplitudes qui sont excités dans la cavité.

2. Rappel de la configuration des champs. — On rappelle que les composantes des champs sont les suivantes :

— Les composantes du champ H. F. (E_x, E_y, O; B_x, B_y, B_z) sont celles du mode TE_{110};

— Celles du champ magnétique statique sont respectivement :

$$B_x = -B_0 x z, \qquad B_y = -B_0 y z, \qquad B_z = B_0\left[1 + C\left(z^2 - \frac{x^2+y^2}{2}\right)\right].$$

Dans ces champs, la force moyenne s'exerçant sur n électrons peut s'écrire au prix de quelques simplifications ([9])

$$< f_r > \simeq -e\nabla_r\Phi, \qquad < f_z > \simeq eY\nabla_z\Phi;$$

$$\Phi \simeq \frac{e\varepsilon_0 X}{4(1-Y)} E^2, \qquad X = \frac{\omega_p^2}{\omega_{TE_{110}}^2}, \qquad Y = \frac{\omega_c}{\omega_{TE_{110}}}.$$

On voit que la force change de signe selon que $Y \lessgtr 1$.

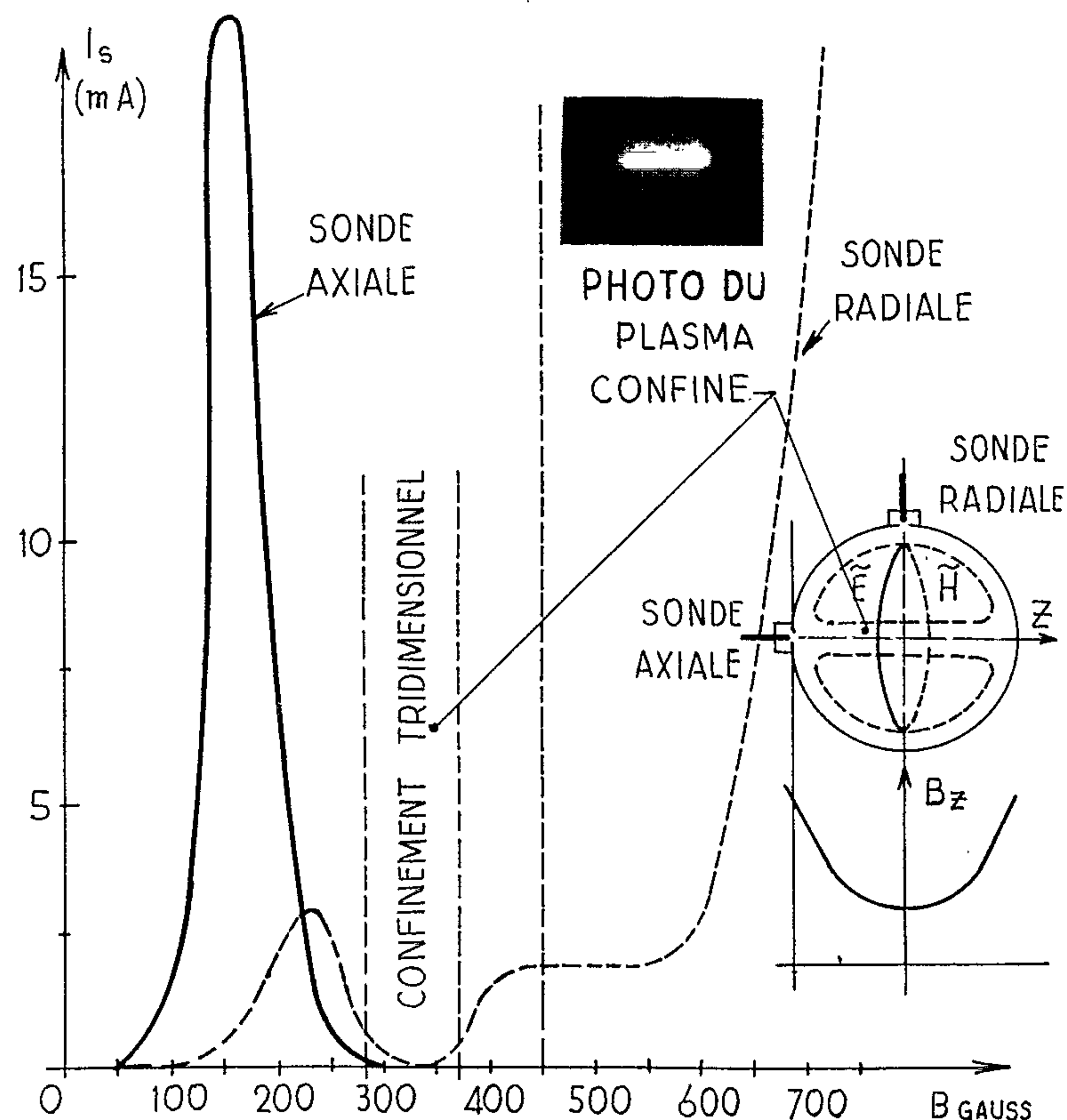
La région de l'espace où l'on peut créer l'inversion de la force ($Y = 1$) peut être déplacée à volonté en faisant varier l'amplitude du champ magnétique.

Les électrons gagnent dans le champ H. F. une énergie importante à cause de la résonance dans les gradients du champ H. F., mais cette énergie maximale E_m n'est pas illimitée à cause des effets relativistes [([4]), ([5])]

$$E_m = \left(\frac{3eE}{4\pi\sqrt{2}pW_0}\right)^{\frac{2}{3}}\lambda_v,$$

$p = 1, 2, \ldots$; λ_v, longueur d'onde dans le vide; $W_0 = m_0 c^2$.

3. Résultats expérimentaux. — *Effets de confinement. Influence de l'amplitude du champ magnétique sur le confinement axial et radial.* — On sait que le champ H. F. est par lui-même incapable d'assurer le confinement tridimensionnel d'un plasma transparent et que les fuites de particules se produisent essentiellement suivant l'axe du mode (direction z).



Courants des sondes axiale et radiale.

L'adjonction du champ statique peut supprimer ces fuites. Les mesures ont été faites au moyen de cinq sondes électriques dont quatre sont situées respectivement sur l'axe du mode et sur les sommets d'un triangle centré sur cet axe, et à 5 cm de celui-ci, sur une sphère de 34 cm de diamètre. La cinquième sonde est une sonde radiale située sur un plan perpendiculaire à l'axe du mode. Les mesures des courants sondes permettent de déterminer la répartition des électrons autour de l'axe neutre.

On constate, en l'absence de champ magnétique :

a. que le courant sonde de la sonde axiale est toujours plus grand que celui des sondes périphériques;

b. que ce rapport est d'autant plus grand que la puissance est plus élevée et la pression plus basse; le plasma prend alors l'apparence d'un pinceau fin, confiné.

L'adjonction d'un champ magnétique, même lorsque $\omega_c/\omega < 1$ dans toute la cavité, a pour effet d'augmenter à pression égale le courant de la sonde axiale, par suite de l'augmentation de l'ionisation, mais de diminuer les courants sondes périphériques par suite de l'effet miroirs qui devient d'autant plus efficace que l'amplitude du champ statique augmente.

Quand la fréquence cyclotron f_c des électrons dans le champ s'approche de la fréquence appliquée $f_{\text{H. F.}}$, les fuites sur l'axe neutre sont totalement supprimées. On note alors un accroissement du rayonnement X.

La courbe de la figure 1 résume l'influence du champ statique H. F. appliqué sur le confinement d'une décharge dans l'hydrogène à la pression de $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ torr, pour une puissance dans la cavité de 150 kW et des impulsions de 100 μs.

Entre 300 et 400 gauss, quand la résonance cyclotron est au voisinage du plan de symétrie médian, on note un confinement parfait.

La photographie au convertisseur d'images, prise pour des valeurs de champ, confirme l'effet du confinement. La zone lumineuse est réduite à un mince fuseau situé sur l'axe et décollé des parois (*fig.* 1).

4. Détermination de l'énergie des électrons par la méthode des écrans. — Le rayonnement X pour une puissance H. F. de 150 kW dans la cavité atteint en régime pulsé 10^4 rad/h quand la résonance est située dans la zone où le champ électrique est maximal.

On a mesuré l'énergie des électrons en utilisant une série d'écrans en feuilles d'aluminium montées sur un barillet mobile et sous vide.

Un photomultiplicateur blindé contre le champ magnétique est monté derrière ces écrans d'épaisseur variable, situé à la pression de la cavité.

Le dispositif pouvait être monté, soit sur le prolongement de l'axe neutre, soit sur celui d'un rayon situé dans le plan médian.

Pour s'assurer que le signal reçu par le P. M. est bien fonction du flux d'électrons, on vérifie qu'il disparaît, soit si l'on fait varier les lignes de forces du champ statique au moyen d'un aimant auxiliaire, soit encore si l'on fait varier l'amplitude du champ magnétique autour de la valeur nécessaire à la résonance.

Les mesures faites à diverses pressions indiquent une énergie maximale de 600 keV dans le plan perpendiculaire pour une énergie de 40 keV dans la direction axiale.

5. Discussion de ces mesures. — *a*. On n'a pas pu mesurer l'intensité du courant d'électrons accélérés, cause de ce rayonnement; mais, étant donné qu'au rayonnement maximal correspond un courant sonde radiale quasi nul, le nombre d'électrons, cause du rayonnement intense, est faible (environ $5 \cdot 10^8$ e/cm³, pour $2 \cdot 10^{10}$ e/cm³ électrons froids).

b. Aux valeurs de B pour lesquelles les fuites augmentent, le rapport des énergies des rayonnements perpendiculaire et parallèle est de 15 environ, ce qui explique que le miroir magnétique ne soit pas suffisant pour le confinement des électrons les plus énergétiques.

c. On mesure l'énergie des ions par sonde. Elle est de l'ordre de la dizaine d'électrons-volts.

d. La puissance absorbée constitue une minime partie de la puissance présente dans la cavité.

CONCLUSIONS. — Il résulte de cette étude expérimentale qu'une faible fraction de l'énergie H. F. présente dans la cavité est transférée aux électrons et que les ions restent froids.

Le faible rendement énergétique de cette combinaison de champs H. F. et statique, d'une part, et, d'autre part, nos études d'accélération par les gradients de champs H. F., ont mis en évidence une utilisation plus rationnelle de l'énergie du champ H. F.

Le développement de ces études nous a incités à construire un nouveau dispositif (6) où le transfert d'énergie se fait dans de meilleures conditions aux électrons et aux ions avec un rendement très élevé de 30 % (7).

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) T. CONSOLI et coll., *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3323.

(2) T. CONSOLI, L. SLAMA et coll., *Fusion nucléaire*, 2, 1962, p. 148.

(3) T. CONSOLI et coll., *Colloque International sur les Champs H. F.*, Presses Universitaires, Paris, 1965.

(4) T. CONSOLI et coll., *Phys. Lett.*, (4), 7, 1963, p. 247.

(5) W. J. SCHRADER, *Colloque international sur les Champs H. F.*, Presses Universitaires, Paris, 1965.

(6) T. CONSOLI, *Comptes rendus*, 250, 1965, p. 4163.

(7) T. CONSOLI et coll., *Colloque international sur les Champs H. F.*, Presses Universitaires, Paris, 1965.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Services de Physique appliquée.*)
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette (S. et O.)*

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Interféromètre hyperfréquence Fabry-Perot pour la mesure de très faibles densités.* Note (*) de M. **Daniel Bize**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit un interféromètre Fabry-Perot à optique focalisante réalisé sur la longueur d'onde 2,2 mm permettant la mesure de la densité électronique d'un plasma en évolution.

Un problème fondamental en physique des plasmas est la mesure des variations de la densité électronique d'un plasma en évolution, à partir de valeurs initiales faibles ($ne \simeq 10^9$ à 10^{10} e/cm³) et sur un petit parcours optique ($L \simeq 2$ à 3 cm).

Une telle mesure est indispensable dans de nombreuses machines à plasma et plus particulièrement dans l'étude de l'injection et de l'accumulation de plasma au moyen de deux accélérateurs-réflecteurs H. F. ([1]).

Dans de tels dispositifs, la densité du plasma injecté est de l'ordre de 10^{10} e/cm³ au plus. En régime d'accumulation, lorsque le jet de plasma est réfléchi par une structure symétrique, la densité, lorsqu'il n'y a pas de pertes, augmente rapidement en fonction des réflexions, suivant la relation (2) : $n(t) = n_0 L/v_{\|}$, où n_0 est la densité dans le faisceau injecté, L la longueur de la machine et $v_{\|}$ la vitesse axiale commune des électrons et des ions.

Les méthodes interférométriques hyperfréquences usuelles utilisant des sources de longueur d'onde $\lambda = 3$ cm ou 8 mm, sont à la limite de leurs possibilités ([3]).

Les méthodes par sondes de Langmuir ou par cavité hyperfréquence ne sont pas applicables parce qu'elles sont, soit perturbatrices, soit encombrantes.

Le système qui semble le plus indiqué est un dispositif Fabry-Perot à optique focalisante, fonctionnant sur la longueur d'onde de 2,2 mm. Le choix d'une très courte longueur d'onde a pour but de réduire au maximum la tache de diffraction se produisant au point de focalisation du système. Les miroirs semi-transparents accolés aux lentilles accroissent son pouvoir de résolution grâce aux traversées multiples de l'onde à travers le plasma à mesurer, par suite des réflexions sur les miroirs semi-transparents.

Rappels théoriques. Description du dispositif. — Il est bien connu que les franges d'interférences données par l'interféromètre Fabry-Perot sont dues aux réflexions multiples d'une onde monochromatique entre deux lames semi-transparentes. Les maximums de l'intensité de l'onde résultant de ces réflexions multiples, sont donnés [*cf.* ([3])] par l'équation $I = 1/(1 + m \sin^2 \varphi/2)$, où φ est la différence de phase, $m = 4r^2/(1-r^2)^2$ et r le coefficient de réflexion.

A partir des franges on peut définir un coefficient de surtension

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{e}{\Delta e},$$

e étant la largeur de la cavité et Δe le déplacement des miroirs correspondant à la largeur à 3 dB des franges.

On a choisi pour la cavité la forme sphérique car elle permet d'obtenir une bonne focalisation et un coefficient de surtension acceptable pour les mesures envisagées.

Le choix des lentilles du système de focalisation a été déterminé par le souci d'avoir un stigmatisme aussi parfait que possible. L'application

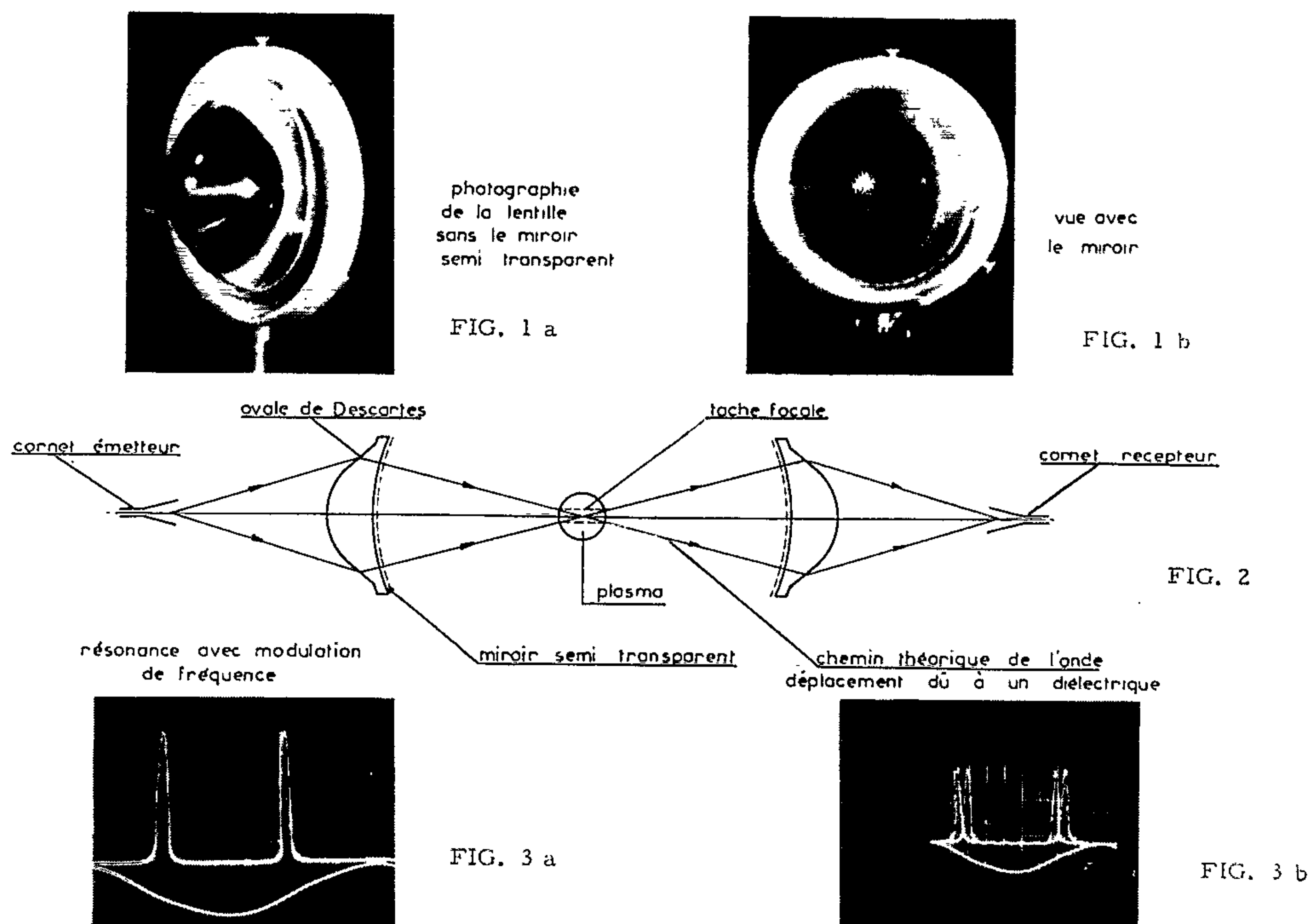


FIG. 1 a

FIG. 1 b

FIG. 2

FIG. 3 a

FIG. 3 b

du principe de Fermat nous a conduit à choisir comme profil extérieur des lentilles un « ovale » de Descartes [*cf.* ([3])], la face interne étant sphérique et accolée aux miroirs semi-transparents (*fig.* 1 *a*).

Ces miroirs sont tout à fait différents de ceux utilisés en optique. Pour la fréquence utilisée, une argenture partielle sur les lentilles ne convient pas; on a donc utilisé une surface métallique percée de trous dont les dimensions et le nombre résultent des calculs de transparence. On a choisi pour le support des miroirs, soit des feuilles de nickel perforées, obtenues par électroformage, soit des feuilles de cuivre, obtenues par photogravure.

Les miroirs ainsi obtenus sont emboutis dans un moule sphérique de même rayon de courbure que les lentilles en diélectrique, puis appliqués contre elles (*fig.* 1 *b*).

Caractéristiques du dispositif. — Le diagramme de rayonnement, mesuré au moyen d'une antenne appropriée, donne pour le champ électrique au plan focal et dans ses environs immédiats (*fig.* 2) une répartition très voisine de celle prévue théoriquement.

La tache focale (Δe mesuré à 3 dB) a la dimension de la longueur d'onde, soit 2 mm, le coefficient de surtension du système est 30 000 avec les miroirs en cuivre et 60 000 avec ceux en nickel, à cause de la meilleure finition des trous. Le temps de résolution Q/ω est inférieur à la microseconde.

On voit sur la figure 3 *a* la réponse de la cavité quand on module la fréquence afin de détecter deux franges d'interférence, ainsi que le déplacement des franges quand on interpose un diélectrique sur le parcours du faisceau dans le plan focal (*fig.* 3*b*).

On a simulé le plasma en plaçant dans la cavité des feuilles de diélectriques d'épaisseur variable. On donne à titre d'exemple trois résultats obtenus par cette même méthode et on les compare avec ceux obtenus par interférométrie classique sur la longueur d'onde de 8 mm :

avec une lame de polystyrène pur de 11,64 mm :

$$\varepsilon_r = 2{,}518 \text{ pour } 2{,}51;$$

avec une lame de téflon de 4,70 mm :

$$\varepsilon_r = 2{,}090 \text{ pour } 2{,}1;$$

avec une lame de quartz de 3,1 mm :

$$\varepsilon_r = 3{,}775 \text{ pour } 3{,}9.$$

Conclusion. — L'appareil construit répond aux caractéristiques théoriques calculées.

La petitesse de la tache focale (2 mm) et la surtension choisie délibérément basse (30 000 alors qu'elle aurait pu être d'au moins un ordre de grandeur plus élevé) doivent permettre la résolution dans l'espace et dans le temps de faibles densités initiales, augmentant jusqu'aux valeurs élevées de la densité de coupure $ne \simeq 10^{14}$ e/cm^3, de l'onde utilisée.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) R. BARDET, T. CONSOLI et R. GELLER, *Fusion nucléaire*, 1, 1965.

(2) R. CONSOLI, *IIe Conférence sur la physique des plasmas et la recherche sur la fusion contrôlée*, Communication CN 21/236, Culham, 6-10 septembre 1965.

(3) D. BIZE, M. CADART et T. CONSOLI, *VIIIe Conférence internationale sur les phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Belgrade, 22-28 août 1965.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Services de Physique appliquée,
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Comparaison des indications données par deux sondes de Langmuir placées dans une machine à césium ionisé.* Note (*) de MM. **Marceau Felden**, **Robert Haug** et **Claude Patou**, transmise par M. Francis Perrin.

Étude des informations fournies par deux sondes de Langmuir placées dans une machine à plasma de césium. Celui-ci est obtenu par ionisation au contact d'une surface chaude. Les sondes sont mobiles et perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. La pression de césium varie entre 10^{-6} et 10^{-2} torr.

Introduction. — Nous disposons d'une machine (1) dans laquelle nous introduisons de la vapeur de césium qui vient s'ioniser au contact d'une surface chaude munie d'un anneau de garde. Un système de translation permet de fixer la distance inter-électrodes. Une sonde mobile est placée au centre du collecteur (sonde axiale) et elle peut se déplacer par rapport

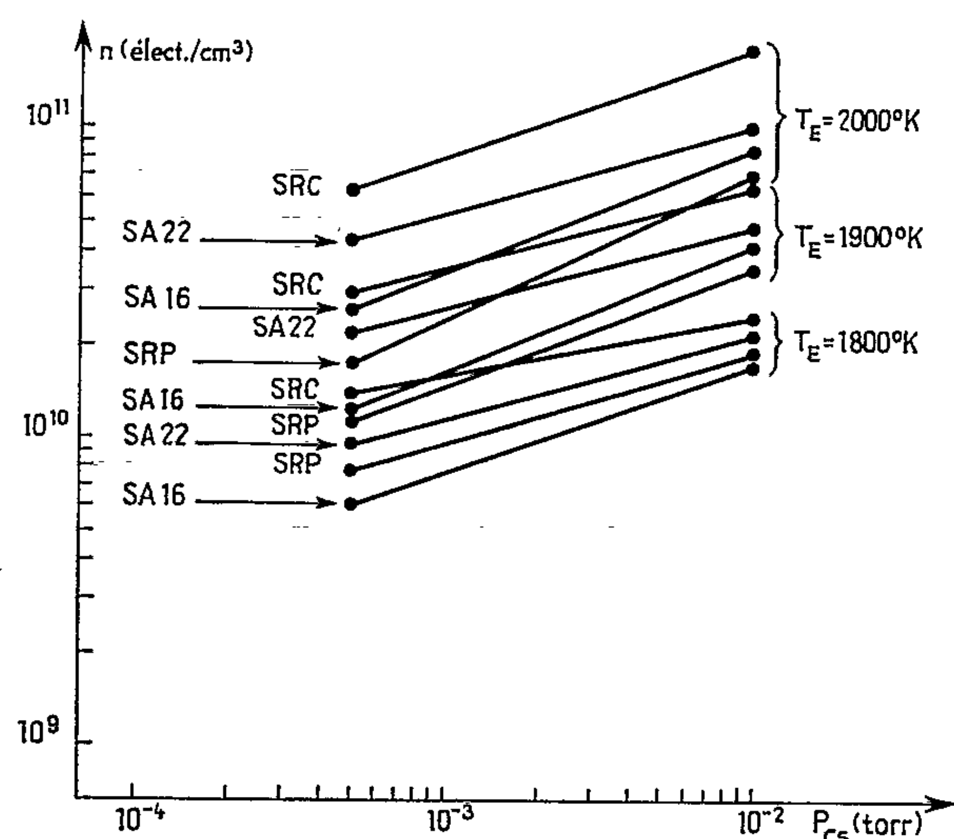


Fig. 1. — Variations de densité électronique en fonction de la pression de césium pour différentes positions des sondes et différentes températures d'émetteur.

à celui-ci. Une deuxième sonde mobile (sonde radiale) est située sur le flanc de la machine et elle peut se déplacer, à une distance de 8 mm, parallèlement à la surface chaude entre le centre et le bord de celle-ci.

Chaque sonde est à structure coaxiale et le blindage externe (tube en acier inoxydable de 1,6 mm de diamètre) qui sert d'anneau de garde, peut être polarisé. La structure plane a été adoptée après une étude préalable. La température des électrodes de collection a été déterminée par une série d'expériences dans lesquelles ces électrodes avaient été remplacées par des thermocouples. Les surfaces de collection ont été

comparées en admettant que, dans les mêmes conditions expérimentales, les deux sondes placées au même point doivent mesurer la même densité électronique. La distance de Debye reste inférieure à 0,1 mm alors que le diamètre de l'électrode de collection est de 0,3 mm. L'exploitation des résultats est classique [(2), (3)].

Résultats expérimentaux. Mesure de densité électronique. — La figure 1 représente les variations de densité électronique en fonction de la pression de césium pour deux valeurs de celle-ci : 5.10^{-4} et 10^{-2} torr.

Comme nous ne disposons que de deux points nous avons tracé des segments de droite ce qui n'est certainement pas conforme à la réalité

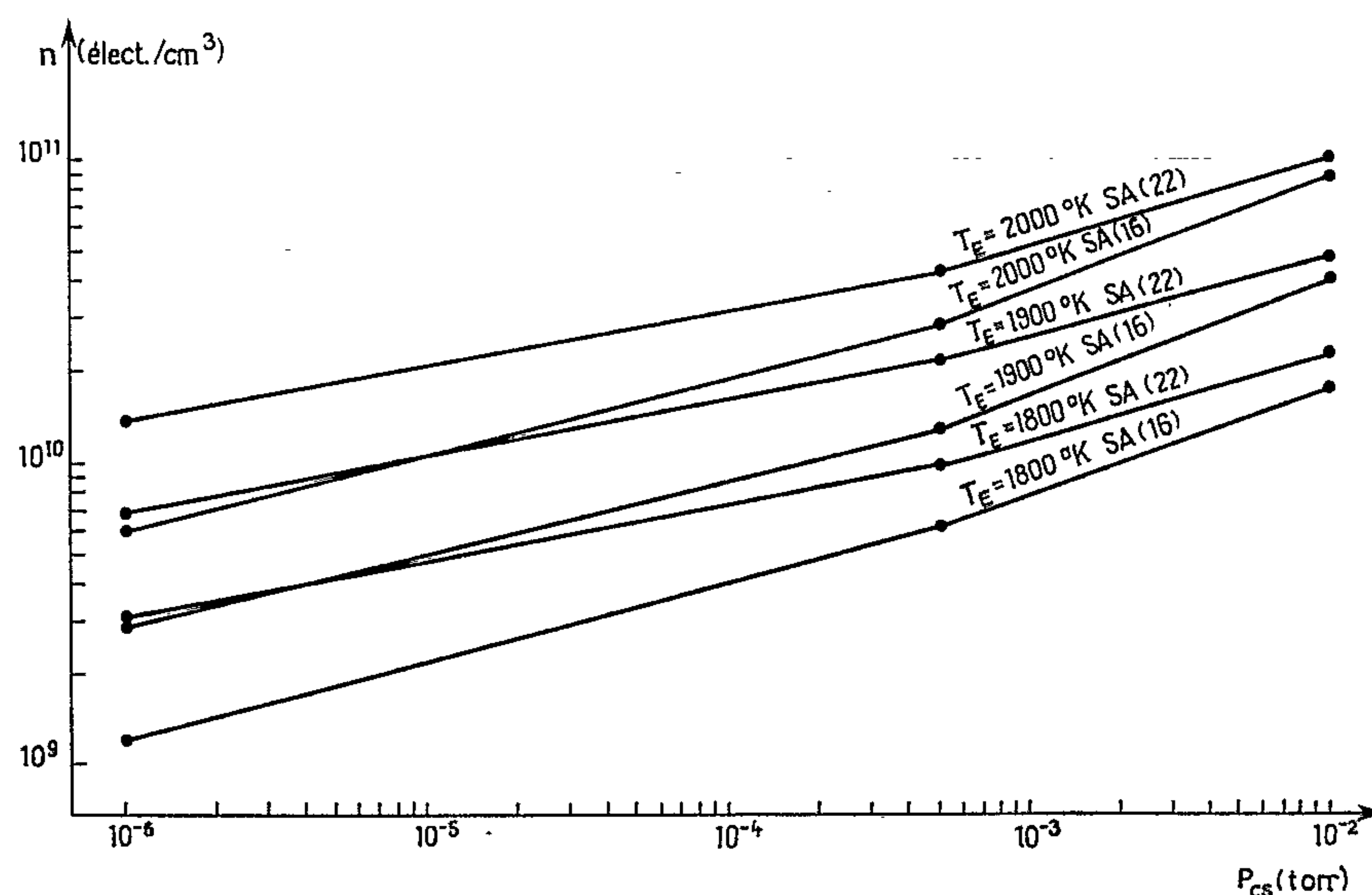


Fig. 2. — Variations de densité électronique en fonction de la pression de césium, mesurées par la sonde axiale, pour différentes températures d'émetteur.

comme on peut le voir sur la figure 2. Chaque courbe correspond à une température d'émetteur fixe et elle est obtenue pour une sonde placée dans une position bien définie. La sonde axiale est soit à 16 mm (notée SA 16) soit à 22 mm notée (SA 22) devant le collecteur. La sonde radiale est placée soit au centre (SRC) soit au bord (SRP) à environ 20 mm de l'axe. Les autres conditions expérimentales sont les suivantes : distance émetteur collecteur $d = 43$ mm, tension collecteur émetteur $V_{CE} = -4$ V.

La densité électronique qui croît en fonction de P_{Cs} et T_E dépend de la sonde avec laquelle la mesure est faite ainsi que de sa position, comme on peut le voir sur les courbes de la figure 1. Pour une pression de césium de 5.10^{-4} torr avec $T_E = 1800$°K le rapport moyen entre ces indications extrêmes est voisin de 2,3 alors que pour une pression de 10^{-2} torr, ce rapport n'est plus que 1,5 ce qui montre que les indications fournies par les sondes semblent se rapprocher les unes des autres quand la pression

croît. Pour une pression de césium de 5.10^{-4} torr avec $T_E = 1900°K$, le rapport moyen des mesures extrêmes de densité est voisin de 2,6 et il passe à 1,9 pour une pression de 10^{-2} torr. Pour une pression de 5.10^{-4} torr avec $T_E = 2000°K$, le rapport moyen des mesures extrêmes est voisin de 3,6 et il vaut 2,5 à la pression de 10^{-2} torr. La sonde radiale, placée en position centrale, donne dans nos conditions expérimentales, la mesure de densité la plus élevée quoique les indications tendent à se rapprocher les unes des autres quand la pression de césium croît.

La figure 2 représente, dans les mêmes conditions que précédemment, des mesures de densité pour une pression de 10^{-6} torr. Les mesures sont faites avec la sonde axiale placée en deux endroits différents (SA 16 et SA 22). Les résultats dépendent d'autant plus de sa position que la pression de césium décroît, les rapports des densités mesurées à la pression

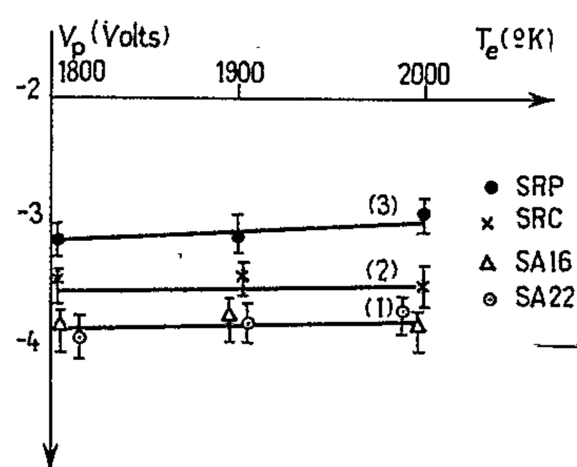


Fig. 3. — Mesures du potentiel de plasma par les différentes sondes, en fonction de la température d'émetteur.

de 10^{-6} torr ont une valeur moyenne voisine de 2,4 quelle que soit T_E cette valeur se rapprochant de 1,2 quand la pression passe à 10^{-2} torr. Ceci traduit une inhomogénéité du milieu ionisé dans notre machine qui comporte une grande distance inter-électrodes ($d = 43$ mm). Remarquons que λ_e/d est voisin de l'unité pour une pression de 6.10^{-3} torr (λ_e, libre parcours moyen des électrons).

Mesures du potentiel de plasma V_p. — Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment, la pression de césium étant de 10^{-2} torr. Les courbes de la figure 3 représentent les variations du potentiel de plasma V_p en fonction de la température d'émetteur. La position de la sonde axiale semble sans influence (courbe 1) compte tenu de la précision des mesures ($\pm$ 0,2 V environ). La courbe 2 correspond à la sonde radiale (SRC) en position proche de l'axe (3 mm environ). La courbe 3 représente la mesure V_p quand la sonde radiale (SRP) est en position périphérique dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. La position de la sonde radiale semble importante.

Si la tension collecteur émetteur est modifiée; V_p obtenu à partir de la sonde axiale est peu affecté, par contre V_p mesuré par la sonde radiale tend à se rapprocher de zéro quand V_{CE} devient légèrement positive.

Mesure des températures électroniques. — Les imprécisions dans la mesure des températures électroniques (T_e), de l'ordre de 500 à 800°K, rendent délicate l'exploitation des résultats. La distribution des vitesses électroniques est maxwellienne quelle que soit la sonde et sa position (sauf en arc). De plus les résultats diffèrent légèrement selon les sondes utilisées. Par exemple dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment ($P_{Cs} = 5.10^{-4}$ torr, $T_E = 2\,000$°K) la sonde axiale mesure $T_e \sim 3\,500$°K ($\pm$ 500°K) quand elle est à 22 mm du collecteur et elle indique $T_e \sim 4\,000$°K ($\pm$ 500°K) quand elle est à 16 mm du collecteur. Dans ce cas, pour la sonde radiale, on obtient $T_e \sim 4\,500$°K ($\pm$ 700°K) en position centrale et $T_e \sim 4\,200$°K ($\pm$ 700°K) en position périphérique. Les résultats obtenus dépendent donc des sondes, mais compte tenu des imprécisions, les conclusions sont aléatoires. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs ([4]), quoique plus élevés, ceci peut être dû à un échauffement des sondes et à des imprécisions de mesure.

Conclusion. — Nous avons comparé les indications fournies par deux sondes, l'une axiale l'autre radiale, en fonction de leur position. Nous n'avons pu opérer que pour deux ou trois pressions de césium et, avec la méthode utilisée, la reproductibilité est mauvaise. Il existe de nombreuses causes d'erreurs telles que la détermination des températures des électrodes de sonde ou de la surface chaude. La mesure des surfaces de collection est assez délicate en raison de ses faibles dimensions et de la dilatation. Les résultats en ce qui concerne le potentiel de plasma et la température électronique, demandent à être confirmés. Néanmoins, malgré ces réserves, les renseignements recueillis par nos sondes semblent dépendre de leur position ce qui peut être dû à une inhomogénéité du milieu ionisé. Cependant il faut améliorer la précision avant d'aborder l'étude théorique des phénomènes.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) En cours de publication au *Journal de Physique*.

(2) MEDICUS, *J. Appl. Phys.*, 27, n° 10, 1956, p. 1242.

(3) FITAIRE, *Les sondes électrostatiques et leurs applications*, Rapport LP 47, mai 1965, Laboratoire de Physique des Plasmas, Orsay.

(4) BULLIS et WIEGAND, Report AD 411-474.

(Laboratoire de Physique théorique et nucléaire, 2, rue de la Citadelle, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Réalisation d'une microsonde d'ions* $^{7}Li^{+}$ *utilisable en microscopie à balayage.* Note (*) de MM. **Maurice Gabbay**, **Robert Goutte**, **Clément Guillaud** et **Christian Monllor**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Nous décrivons un appareil, permettant d'obtenir une microsonde d'ions lithium $^{7}Li^{+}$, que nous avons utilisée en microscopie à balayage pour former l'image agrandie d'une cible métallique.

Description de l'appareil. — La sonde ionique est obtenue en formant l'image, avec une lentille réductrice, du « cross over » d'un canon à ions lithium (¹) (*fig.* 1).

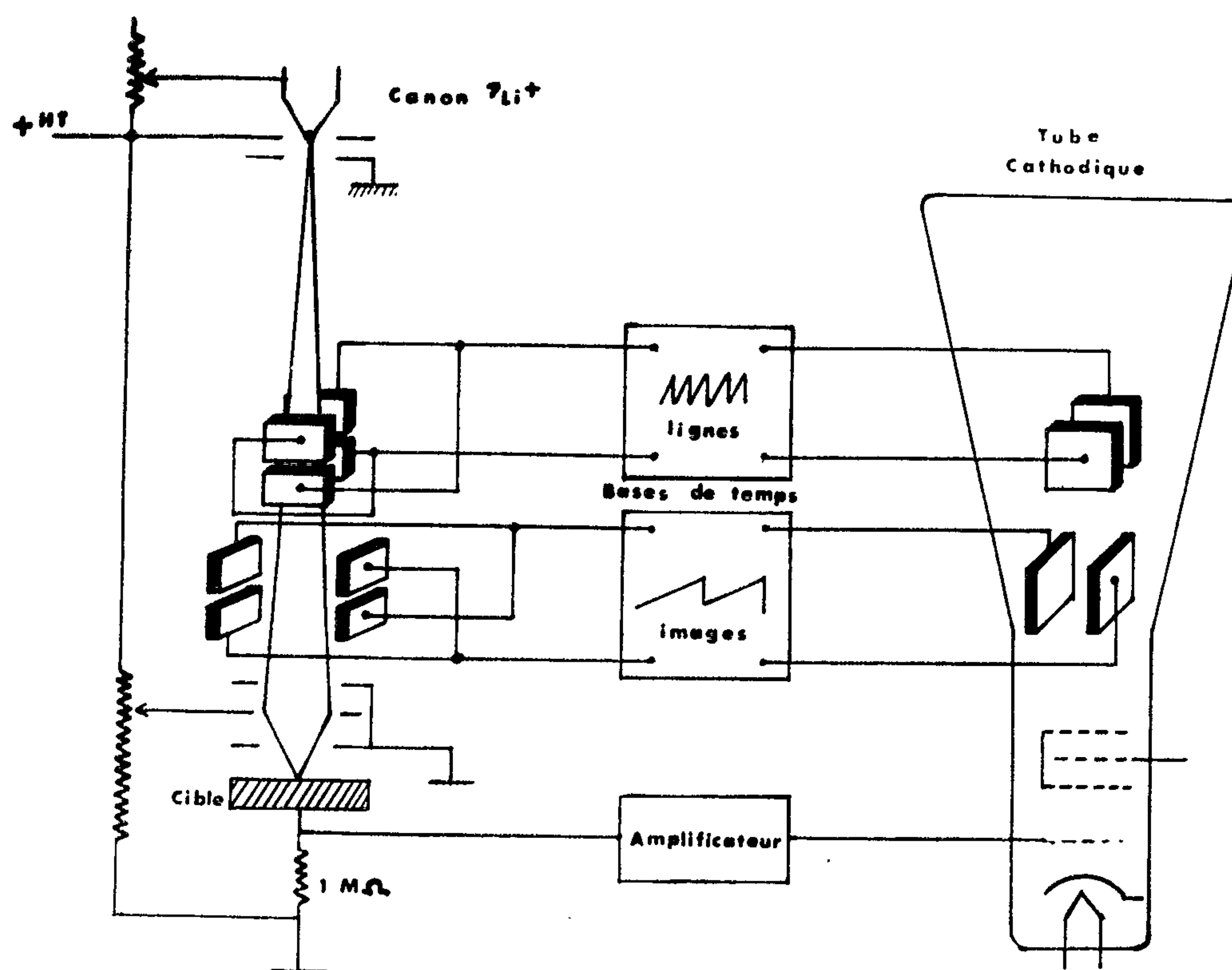


Fig. 1. — Schéma général du dispositif.

Le canon, à trois électrodes, est classique. La source d'ions (²) est une petite perle d'aluminosilicate de lithium, placée à l'extrémité d'un filament en φ, chauffé par effet Joule. La lentille réductrice est une lentille électrostatique symétrique à trois électrodes. Sa distance focale est de 10,3 mm et son coefficient d'aberration sphérique est de 200 mm. Le centre optique de cette lentille étant placé à une distance $p = 525$ mm du « cross over »

du canon, le facteur de réduction théorique est de 50. Avec un « cross over » de 150 μ de diamètre on peut donc obtenir un spot final de 3 μ de diamètre, mais pour cela, il est nécessaire de réduire l'ouverture du faisceau afin de ramener le diamètre de la tache d'aberration sphérique dans le plan de la cible à une valeur de l'ordre de 1 μ.

L'influence des autres aberrations susceptibles d'affecter le diamètre du spot final (aberration chromatique, charge d'espace, etc.) est négligeable dans nos conditions expérimentales.

La tension d'accélération des particules peut varier de 10 à 50 kV et la focalisation précise sur la cible est obtenue en réglant la tension appliquée sur l'électrode centrale de la lentille réductrice avec un diviseur potentiométrique.



Fig. 2.

Avec ce dispositif et pour une tension moyenne de fonctionnement de 30 kV, nous avons obtenu expérimentalement les performances suivantes :

Diamètre minimal du spot : 3 μ; intensité : 10^{-7} A, ce qui correspond à une densité de puissance sur la cible de 44 kW/cm^2.

Utilisation en microscopie à balayage. — Nous avons adjoint au montage précédent un système déflecteur électrostatique comportant quatre paires de plaques et permettant de réaliser une double déflexion du faisceau dans deux plans perpendiculaires. Cet ensemble est placé dans le corps même de la lentille réductrice, de façon que les rayons déflectés passent par son centre optique [3].

La cible est reliée à la masse électrique de l'appareil par l'intermédiaire d'une résistance de 1 MΩ, qui est donc traversée par un courant correspondant à la différence entre le courant primaire i_p et le courant secondaire $i_r - i_s$ (i_r étant l'intensité ionique réfléchie et i_s l'intensité électronique secondaire). La tension développée aux bornes de cette résistance est utilisée, après un hachage et une amplification convenable, pour moduler le wehnelt d'un tube cathodique. Simultanément, un balayage en lignes et images est appliqué en synchronisme sur les plaques du système déflecteur de l'appareil et sur les plaques de déviation du tube cathodique.

Les vitesses de balayage sont très faibles afin de réduire le bruit thermique de la résistance d'entrée (une image est explorée en 20 mn). L'image de la cible est observée et photographiée sur l'écran rémanent du tube cathodique.

La photographie de la figure 2 représente l'image d'une grille électroformée dont le pas de 170 μ. L'absence de distorsions importantes sur cette photographie est une preuve de la bonne stabilité du faisceau ionique de la sonde.

Conclusions. — Les premiers essais de microscopie ionique à balayage avec des ions $^7Li^+$ que nous avons effectués, montrent que les résultats, pour des conditions expérimentales données, sont voisins de ceux qu'on peut obtenir en utilisant une sonde électronique ([4]). L'emploi d'un faisceau ionique doit permettre d'aborder certains problèmes particuliers. Par exemple, en recueillant convenablement et après filtrage de masse les ions secondaires caractéristiques émis par la cible au point d'impact, on peut étendre le domaine d'application de cet appareil à la spectrographie de masse ponctuelle des solides.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) von Ardenne, *Z. Tech. Physik*, n° 12, 1939, p. 344-346.

([2]) Couchet, *Thèse* Paris (*Annales de Physique*, 9, 1954).

([3]) Davoine, Isaac et Vannieuwenhuyze, *Colloque de la Société française de Microscopie électronique*, Lyon 1961.

([4]) Rouberol, Tong, Weinryb et Philibert, Mémoires scientifiques de la *Revue de métallurgie*, n° 4, 1962, p. 306-320.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

OPTIQUE. — *Variation périodique du coefficient de qualité de la cavité d'un laser à gaz* He-Ne *à l'aide d'un quartz vibrant. Modulation du faisceau lumineux.* Note (*) de MM. **Norbert Segard, Jean Pouliquen, Emmanuel May** et **Francis Lafitte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

On présente une expérience dans laquelle un quartz poli optiquement est introduit dans la cavité d'un laser à gaz He-Ne et excité par un signal électrique à la fréquence de 100 kHz. Il en résulte une modulation du faisceau lumineux émis par le laser.

On sait que l'intensité du rayonnement lumineux cohérent émis par un laser varie très rapidement en fonction du coefficient de qualité de la cavité, c'est-à-dire en fonction des pertes [1]. On utilise couramment cette propriété dans les lasers à impulsions déclenchés.

On introduit, dans la cavité d'un laser à gaz, un quartz se présentant sous la forme d'un barreau parallélépipédique de 3 cm de long et de section carrée de 1 cm de côté, et dont les quatre faces latérales sont polies optiquement.

Ce barreau, dont l'axe optique est parallèle à l'un des petits côtés, est maintenu par quatre aiguilles fines dans son plan médian et est placé entre les armatures métalliques d'un condensateur plan sans contact mécanique avec ces dernières.

Lorsqu'aucune tension n'est appliquée aux bornes du condensateur, le quartz se comporte comme un milieu uniaxe.

Lorsqu'on applique une tension H.F. aux bornes du condensateur, le quartz entre en vibration et, de ce fait, est soumis à des contraintes mécaniques. A excitation faible, celles-ci ne sont importantes qu'au voisinage de la fréquence de résonance du barreau de quartz (100 kHz). Dans ces conditions celui-ci vibre mécaniquement en demi-onde avec un plan ventral de pression au centre.

On peut admettre, au sein du barreau de quartz, une loi de pression de la forme

$$p = \mathrm{P} + \Delta p \cos \omega t \cos \frac{2\pi x}{\Lambda},$$

entraînant des variations correspondantes des indices, où ω est la pulsation de la tension H.F., Λ est la longueur d'onde ultrasonore dans le quartz, x est l'abscisse du point considéré, l'origine étant prise dans le plan médian.

Le quartz se comporte donc comme un milieu inhomogène et les indices sont fonction du temps et de la position du point considéré.

Ces variations périodiques des indices modifient la propagation du faisceau lumineux polarisé rectilignement [2]. Les pertes supplémentaires

dues à la présence du barreau de quartz dans la cavité sont, en première approximation, proportionnelles au terme

$$\Delta n \cos \omega t \cos \frac{2 \pi x}{\Lambda}.$$

On peut admettre que le coefficient de qualité de la cavité du laser et, par conséquent, l'intensité du faisceau lumineux émis sont modulés à la pulsation ω de l'onde ultrasonore, induite dans le barreau de quartz.

La lumière est reçue sur la photocathode d'une cellule à vide (90 CV). Lorsque le quartz est excité on retrouve une composante sinusoïdale de pulsation ω qui disparaît entièrement en absence d'excitation. De plus, lorsque le signal d'attaque du quartz est suffisamment grand le terme

$$\Delta n \cos \omega t \cos \frac{2 \pi x}{\Lambda}$$

conserve une valeur importante sur la presque totalité de la période de l'onde H.F. et l'effet laser disparaît.

On a également excité le quartz par une onde modulée en amplitude à 400 Hz ou 1000 Hz. La détection du signal de la cellule restitue cette modulation (3).

Conclusion. — Le procédé de modulation d'un faisceau lumineux cohérent émis par un laser He-Ne décrit ci-dessus est à bande étroite. Nous pouvons espérer élargir cette bande en attaquant le quartz sur un harmonique de sa fréquence de résonance ou en utilisant un autre quartz. D'autres méthodes de modulation peuvent être imaginées : modulation en fréquence de la sous-porteuse à 100 kHz, modulation en polarisation du faisceau lumineux. De plus le dispositif de modulation étant placé à l'intérieur de la cavité, le faisceau lumineux conserve sa faible divergence.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) A. YARIV et J. P. GORDON, *Proc. I. E. E. E.*, 51, nº 1, 1963, p. 4 à 29.

(2) A. E. SIEGMAN, C. F. QUATRE, J. BJORKHOLM et G. FRANÇOIS, *Appl. Phys. Lett.*, 5, nº 1, 1er juillet 1964.

(3) G. GRAU, *A. E. U.*, 18, 1964, p. 389-392.

(*Faculté libre des Sciences de Lille*
et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord*,
3, *rue François Baës, Lille, Nord.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Vibrations de basse fréquence d'une série de dérivés paradisubstitués du benzène.* Note (*) de MM. **Pierre Delorme, Vincenzo Lorenzelli** et **Pierre Quintard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges d'une dizaine de dérivés benzéniques paradisubstitués sont enregistrés entre 600 et 70 cm⁻¹. Les fréquences mesurées, réparties en trois suites, sont attribuées aux oscillations de déformation du substituant et à la vibration du noyau $\nu_{20'}$.

A. Au cours d'un travail d'ensemble sur un large groupe de dérivés paradisubstitués du benzène, nous avons mesuré les spectres infrarouges, entre 600 et 70 cm^{-1}, d'une série comprenant les dérivés chlorés, bromés, iodés, qui ne présentent pas d'oscillations de torsion, et les dérivés nitrés dont les oscillations de torsion sont inactives en infrarouge. Cette particularité rend moins difficile la formation et l'attribution de suites de fréquences.

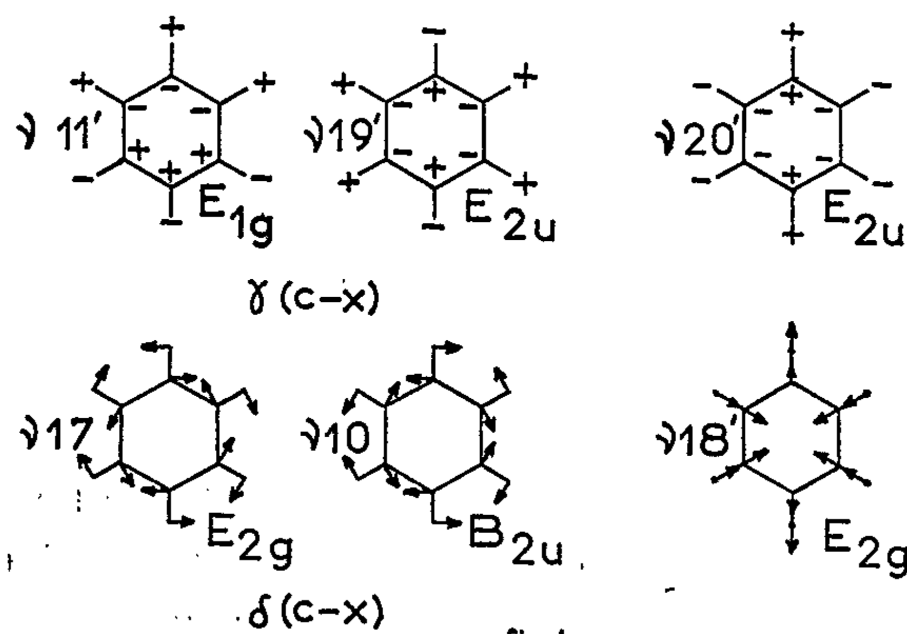


Fig. 1

Les résultats expérimentaux ont été obtenus sur différents spectromètres à réseau, dont l'un est de construction récente (1) et les autres décrits précédemment [(2), (3), (4)]. Les substances, étudiées à l'état solide, sont incorporées à des pastilles de poudre de polythène comprimée. Pour les études en solution, nécessaires dans quelques cas, nous utilisons des cuves en polythène (5).

Les fréquences expérimentales figurent dans le tableau I. Ces fréquences, qui se groupent en trois suites, I, II et III, sont celles de bandes infrarouges fortes ou moyennes, auxquelles ne correspondent qu'exceptionnellement des raies Raman signalées dans la littérature. La classification des bandes dans les trois suites est aisée en raison de la différence importante des

TABLEAU I.

Dans les suites II et III les fréquences en italique sont celles des raies Raman; dans les suites V et VI, les fréquences en italique sont celles des bandes infrarouges.

	Infrarouge.			Raman.					
Substituants.	I.	II.	III.	IV.		V.		VI.	
X_2 :									
Cl_2	122	226	485	295		349	3	331	6 *p*
Br_2	102	170	478	272	2	310	0	215	5
I_2	–	144	476	–		–		–	
$(NO_2)_2$	110	185	506	–		–		–	
XY :									
ClBr	110	193	479 *480*	220	0	284	3 *dp*	261	*p*
ClI	104	173 *169* 3	476	274	2	324		221 *219*	10
BrI	96	154	470	182	6	255		291	
$ClNO_2$	112	196	468	–		272 *272*		313	
$BrNO_2$	102	182	464	203		270 *273*		365	
INO_2	96	165	460	–		258 *258*		–	
X :									
Cl	197	296	464						
Br	183	250	454						
I	170	218	447						
NO_2	182	255	420						

fréquences infrarouges pour un même corps. Pour comparaison, nous avons joint les fréquences infrarouges que nous avons observées pour les composés halogénés monosubstitués et pour le nitrobenzène.

Les suites IV, V et VI correspondent aux fréquences Raman indiquées par la littérature [(6) à (9)].

B. Pour les composés étudiés, les attributions déjà faites pour les fréquences plus élevées laissent de côté six vibrations fondamentales du benzène, pour lesquelles la substitution conduit à un abaissement important de la fréquence. La figure 1 représente ces six vibrations benzéniques. Pour les dérivés $C_6H_4X_2$ de symétrie D_{2h}, les oscillations qui découlent des vibrations ν_{16}, $\nu_{19'}$ et $\nu_{20'}$ sont antisymétriques par rapport au centre et par conséquent actives en infrarouge seulement. Celles qui proviennent des vibrations $\nu_{11'}$, ν_{17} et $\nu_{18'}$ ne sont actives qu'en Raman; de plus, $\nu_{18'}$ donne des raies totalement polarisées.

Pour les dérivés C_6H_4XY, de symétrie C_{2v}, ces six vibrations sont actives à la fois en infrarouge et en Raman (tableau II).

TABLEAU II.

	Symétrie.	δ(C—X) *a.*	γ(C—X) *a.*	$\nu_{20'}$.	δ(C—X) *s.*	γ(C—X) *s.*	$\nu_{18'}$.
XX	D_{2h}	B_{3u} IR	B_{1u} IR	B_{1u} IR	B_{1g} R	B_{3g} R	A_g R
XY	C_{2v}	B_1 { IR, R	B_2 { IR, R	B_2 { IR, R	B_1 { IR, R	B_2 { IR, R	A_1 { IR, R

C. L'interprétation de nos spectres reste délicate, en raison notamment de l'incertitude des données Raman quant au nombre, aux positions, et à l'intensité des raies observées. De plus, les facteurs de dépolarisation sont souvent inconnus et, dans certains cas, il n'existe pas de données Raman dans la littérature. Nous nous proposons donc d'élargir notre étude expérimentale en reprenant la détermination des spectres de diffusion dans le domaine des basses fréquences. Toutefois, il est déjà possible, avec les données Raman dont nous disposons, de proposer trois suites analogues à celles que nous avons formées avec nos résultats dans l'infrarouge, mais elles ne présentent pas de régularités aussi remarquables; les fréquences de la suite VI sont celles des raies polarisées ou particulièrement intenses.

Les règles de sélection concernant les dérivés de symétrie D_{2h} conduisent immédiatement à faire correspondre les trois premières suites à des vibrations de type *u*, et les trois suivantes à des vibrations de type *g*.

Comme nous l'avons fait remarquer antérieurement dans une étude sur les dérivés monosubstitués, l'attribution des suites de fréquences aux vibrations les plus basses est envisagée de façon très diverse par les différents auteurs [10]. Les vibrations découlant des six vibrations représentées dans la figure 1 sont habituellement regardées comme des déformations du noyau ($\nu_{18'}$ et $\nu_{20'}$), ou des vibrations de déformation du substituant dans le plan : δ(C—X), (ν_{10} et ν_{17}) et hors du plan : γ(C—X), ($\nu_{11'}$ et $\nu_{19'}$).

Compte tenu de ces considérations, parmi les vibrations de type *u*, nous attribuons à la déformation plane (par analogie avec les dérivés monosubstitués) la suite II (144-226 cm^{-1}). Admettant, d'autre part [10], que la déformation C—X, perpendiculaire au plan du noyau, doit avoir une fréquence supérieure à la déformation correspondante dans le plan, nous lui attribuons la suite III (460-485 cm^{-1}), la suite la plus basse est alors à attribuer à la déformation du noyau hors du plan $\nu_{20'}$, ces deux dernières vibrations, qui sont de même type étant sans doute fortement couplées.

Cependant il faut remarquer, qu'en raison de la masse des substituants, parfois relativement importante devant celle du noyau benzénique, les désignations utilisées pour les vibrations perdent ici beaucoup de leur signification, et correspondent sans doute plus à une notation commode qu'à une description réelle des mouvements moléculaires.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) P. Quintard, *Thèse*, Reims, en préparation.
(2) P. Delorme, *Thèse*, Paris, 1963.
(3) V. Lorenzelli, *Rev. Opt.*, 1963, p. 129.
(4) V. Lorenzelli, G. Randi et F. Gesmundo, *Ann. Chim.*, Rome, 53, 1963, p. 213.
(5) P. Delorme et V. Lorenzelli, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 589.
(6) S. Saeki, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 34, 1961, p. 1658.
(7) K. W. F. Kohlrausch, *S. B. Akad. Wiss. Wien*, 1934, p. 143; *Monatsh. Chem.*, 65, 1935, p. 199.
(8) E. Herz et A. Vogel, *Monatsh. chem.*, 76, 1946, p. 200; A. W. Reitz et W. Stockmuir, *Wien. Ber.*, 144, 1936, p. 666.
(9) H. Wittex, *Z. phys. Chem.*, 52, 1942, p. 315.
(10) P. Delorme, *J. Chim. phys.*, 61, 1964, p. 1439.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Département Infrarouge, Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e
et Centro Studi di Chimica Applicata,
via Opera Pia, Gênes, Italie.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Préparation et étude de monocristaux de molybdates doubles de sodium et de terres rares, en vue de leur utilisation comme matériaux « lasers ».* Note (*) de M. **Rudolf Heindl**, Mlle **Françoise Damay**, MM. **Roger Der Agobian** et **Jean Loriers**, présentée par M. Louis de Broglie.

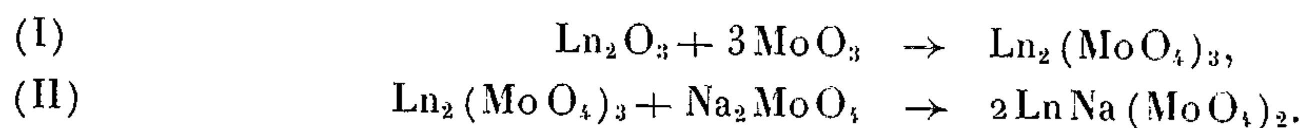
On décrit le mode de préparation de monocristaux de molybdates doubles $NaLn(MoO_4)_2$ (où Ln désigne un des éléments des terres rares) et en particulier de molybdates doubles de sodium-lanthane dopés au praséodyme, au néodyme ou au terbium. Après préparation des molybdates simples par frittage, les molybdates doubles sont obtenus par cristallisation dans un flux, et sont utilisés pour la synthèse des monocristaux suivant la méthode de Czochralski.

On donne quelques propriétés des monocristaux ainsi obtenus : points de fusion, densités, paramètres cristallins de la maille quadratique, spectres d'absorption et de fluorescence.

Les monocristaux dopés au néodyme ont été utilisés avec succès pour obtenir l'effet « laser ».

Plusieurs molybdates de formule $MeMoO_4$ (où Me désigne un métal bivalent : Pb, Ca, Sr) ont été employés pour la fabrication de monocristaux activés aux terres rares utilisables comme matériaux « laser » [1]. Ces cristaux ont l'inconvénient de contenir trois cations de valence et de grosseur différentes, un cation monovalent devant être associé au lanthanide Ln^{3+} dans la substitution des ions Me^{2+}. Ils sont, par suite, difficiles à préparer, et les quantités d'élément actif qui peuvent y être incorporées sont limitées dans la plupart des cas. Nous avons préparé des cristaux de molybdates doubles de sodium terres rares, de formule générale $LnNa\text{-}(MoO_4)_2$ qui, étant isomorphes dans toute la série des lanthanides, se prêtent au dopage en toutes proportions, c'est le molybdate double de sodium-lanthane qui nous a servi de « cristal-hôte », l'élément actif étant le néodyme, le praséodyme ou le terbium.

La préparation des molybdates doubles s'effectue à partir des oxydes par deux réactions successives :



$$\text{(I)} \qquad Ln_2O_3 + 3MoO_3 \rightarrow Ln_2(MoO_4)_3,$$

$$\text{(II)} \qquad Ln_2(MoO_4)_3 + Na_2MoO_4 \rightarrow 2LnNa(MoO_4)_2.$$

Les oxydes de terres rares sont tout d'abord transformés en molybdates simples [réaction (I)] par frittage avec de l'oxyde molybdique en proportion convenable; il est avantageux de procéder par chauffages successifs à températures croissantes (650, 800 et 1000°C), chaque traitement durant une dizaine d'heures et étant suivi d'un broyage.

Les matériaux pulvérulents finalement obtenus sont dissous dans un flux formé d'un mélange équimoléculaire de molybdate de sodium et d'oxyde molybdique. Il faut employer un large excès de flux (environ 5 fois la masse de molybdate de terres rares) et maintenir la température du bain à 1150°C pendant plusieurs heures pour obtenir une dissolution

complète. Puis on fait cristalliser les molybdates doubles en abaissant lentement la température (2°C/h) jusqu'à 600°C. Après refroidissement, la masse solidifiée est traitée à l'eau bouillante pour dégager les cristaux. Obtenus dans ces conditions, ceux-ci sont transparents et bien formés, avec des dimensions atteignant 4 à 5 mm. Signalons que, par contre, nous n'avons pu préparer ces cristaux en opérant dans un flux de dimolybdate de lithium $Li_2Mo_2O_7$, comme le préconisent Preziosi, Soden et Van Uitert ([2]).

Les cristaux de molybdates doubles sont utilisés pour la synthèse de grands monocristaux d'après la méthode de Czochralski. A cet effet, ils sont fondus en creuset de rhodium revêtu de platine, sous atmosphère d'oxygène pur anhydre. Le tirage des monocristaux s'effectue à une vitesse de 10 à 15 mm/h, avec rotation lente, le liquide étant maintenu à la température de fusion (à ± 1°C) pendant toute l'opération grâce à une stabilisation précise adaptée au système de chauffage par induction du creuset. Des monocristaux cylindriques de 6 à 10 mm de diamètre



Fig. 1. — Diagramme D.-S. de $NdNa(MoO_4)_2$.

et d'environ 80 mm de longueur sont ainsi préparés. Les queues et les têtes de ces cristaux sont coupées et rejetées, et les portions centrales servent à tirer d'autres cristaux. On obtient ainsi par double tirage, une purification considérable : divers contrôles effectués sur les cristaux définitifs (analyse chimique, spectrographie de flamme et d'arc, spectrométrie de rayons X) ont montré que ceux-ci sont exempts d'impuretés, et que leur composition correspond bien à la formule stœchiométrique $NaLn(MoO_4)_2$. Les terres rares optiquement actives peuvent être incorporées au moment du second tirage, par exemple en faisant fondre avec le molybdate de sodium-lanthane servant de matrice, du molybdate de sodium-néodyme provenant des cristallisations en flux.

Nous avons préparé par la méthode qui vient d'être décrite une douzaine de grands monocristaux de molybdates doubles de sodium-terres rares, purs ou dopés.

Sur les cristaux purs, nous avons déterminé quelques propriétés caractéristiques : densité (par la méthode d'immersion dans le tétrachlorure de carbone), point de fusion (par pyrométrie optique), paramètres cristallins (par diffraction de rayons X). Ces composés cristallisent dans le système quadratique avec le type des structures de la scheelite $CaWO_4$. Les densités théoriques ont été calculées à partir des paramètres a et c (déterminés avec une précision de ± 0,01 Å) en considérant que la maille élémentaire contient deux molécules de $NaLn(MoO_4)_2$ (tableau I.)

TABLEAU I.

Composé.	Couleur.	Point de fusion (°C).	Densité mesurée.	*a*.	*c*.	$\frac{c}{a}$.	Densité calculée.
$NaLa(MoO_4)_2$	Incolore	1425	4,79	5,331	11 700	2,195	4,81
$NaPr(MoO_4)_2$	Vert	1435	4,96	5,285	11 595	2,193	4,97
$NaNd(MoO_4)_2$	Mauve	1460	5,04	5,268	11 533	2,189	5,06
$NaTb(MoO_4)_2$	Incolore	–	5,37	5,212	11 361	2,180	5,40

L'étude des monocristaux dopés a porté essentiellement sur les propriétés optiques en rapport avec l'effet laser : détermination par enregistrement au spectrophotomètre Perkin-Elmer, des spectres d'absorption et de

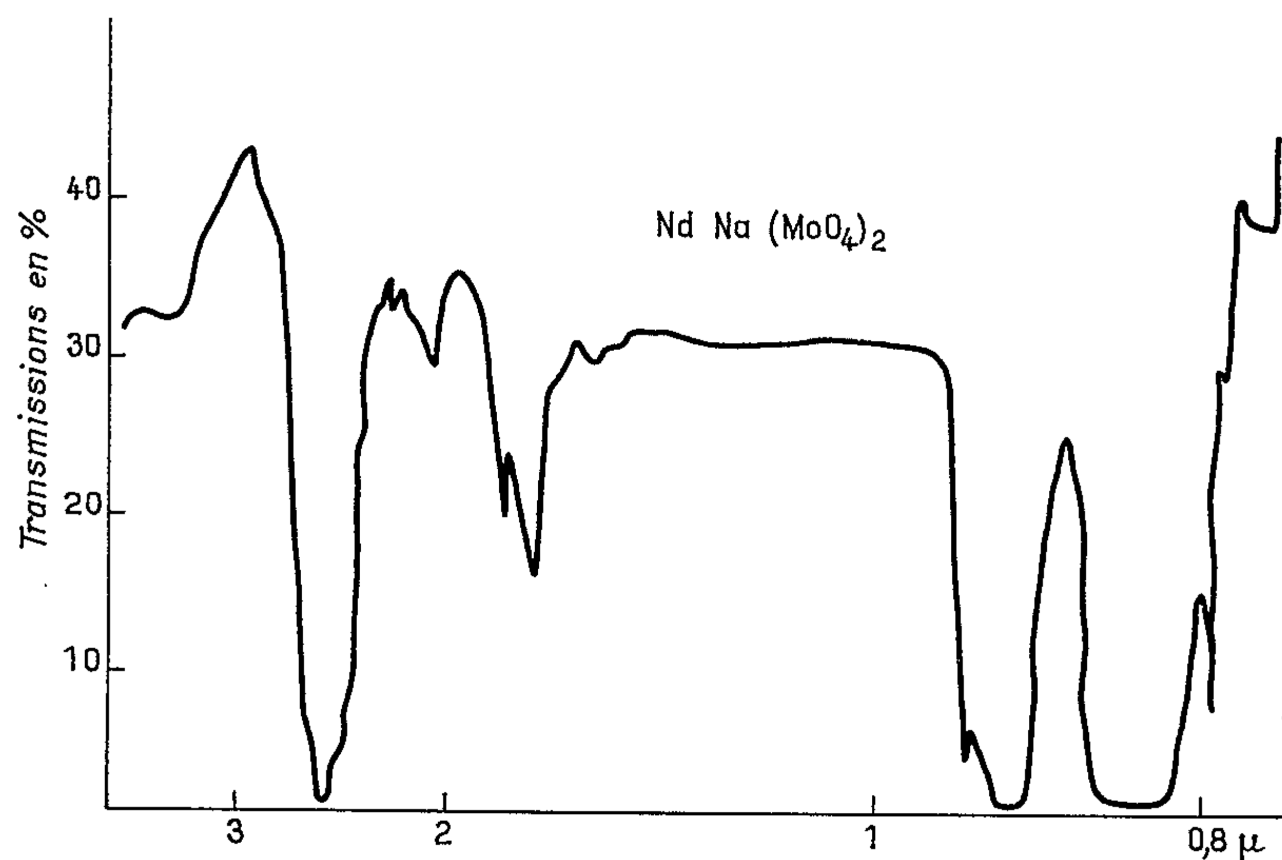


Fig. 2.

fluorescence (ces derniers obtenus sous excitation ultraviolette avec une lampe à vapeur de mercure « haute pression » émettant principalement vers 3 645 et 3 135 Å). Le composé activé au néodyme présente un groupe de raies de fluorescence localisées dans le proche infrarouge, à 0,913, 1,022, 1,072, 1,347 et 1,374 µ qui sont caractéristiques des transitions électroniques du niveau de résonance $^4F_{3/2}$ vers le multiplet fondamental ^4I. La raie à 1,072 µ est de loin la plus intense; on considère qu'elle correspond à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ susceptible de donner le phénomène d'émission stimulée. Il est intéressant de noter que l'émission de fluorescence se situe dans un domaine de longueur d'onde où le cristal présente une large « fenêtre » de transmission (*fig.* 2). L'émission stimulée ne sera donc pas gênée par l'absorption propre du cristal.

Pour étudier leur « effet laser », quatre de nos monocristaux dopés au néodyme ont été taillés et polis aux extrémités, puis argentés sur les faces planes. Ils ont été testés dans une cavité optique qui comprend un tube

flash hélicoïdal, alimenté par un générateur à impulsions, entourant un tube de quartz dans lequel les cristaux à essayer peuvent être refroidis jusqu'à — 100°C par circulation d'argon. Le « rayonnement laser » est observé à l'aide d'un convertisseur d'image muni d'un écran photosensible, l'ensemble étant placé sur un banc d'optique. Avec nos cristaux l'émission stimulée est obtenue à partir d'une puissance d'excitation de 500 J; ce seuil relativement élevé s'explique par les pertes d'énergie lumineuse résultant de l'emploi de cristaux bruts, non polis sur leur surface cylindrique, et dont le diamètre (environ 6 mm) est faible par rapport à celui de l'espace cylindrique du tube flash (20 mm). Il faut souligner par contre, que nous avons pu déclencher l'effet « laser » sous puissance élevée (3 750 J) un grand nombre de fois successives à des intervalles de quelques minutes, sans dommage pour les cristaux.

Les monocristaux de molybdates doubles de sodium-terres rares paraissent donc constituer un matériau intéressant pour la construction de « lasers » de grande puissance.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) YA. E. KARISS, M. N. TOLSTOI et P. P. FEOFILOV, *Optics and Spectroscopy*, janvier 1964; L. H. BRIXNER, *J. Electrochem. Soc.*, 111, juin 1964, p. 690; G. E. PETERSON et P. M. BRIDENBAUGH, *J. Opt. Soc. Amer.*, octobre 1963, p. 1129.

(2) S. PREZIOSI, R. R. SODEN et L. G. VAN UITTERT, *J. Appl. Phys.*, mai 1962, p. 1893.

(*Laboratoire Central de Télécommunications,*
Centre National de la Recherche Scientifique.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés électriques et magnétiques du tellurure de cobalt (phase γ).* Note (*) de M. **Georges Saut**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Différentes compositions de structure NiAs lacunaire, intermédiaire entre B 8_1 et C 6, présentent une conductibilité métallique et un faible paramagnétisme, dépendant peu de la température. Le nombre d'électrons libres tend à s'annuler pour la composition $CoTe_2$ de structure C 6.

Bien que l'existence d'une phase γ de structure nickeline (NiAs) dans les tellurures de cobalt soit connue depuis longtemps [(1), (2), (3)], le diagramme de phase complet cobalt-tellure n'a été étudié que récemment. Dudkin et Dyuldina (4) ont précisé que le domaine d'homogénéité de la phase γ ayant cette structure s'étend de 57 à 63 % d'atomes de tellure à la température ambiante, mais s'élargit aux températures élevées, allant de 52 % (à 950°C) à 64,5 % (à 800°C) d'atomes de tellure. Le recours à la trempe

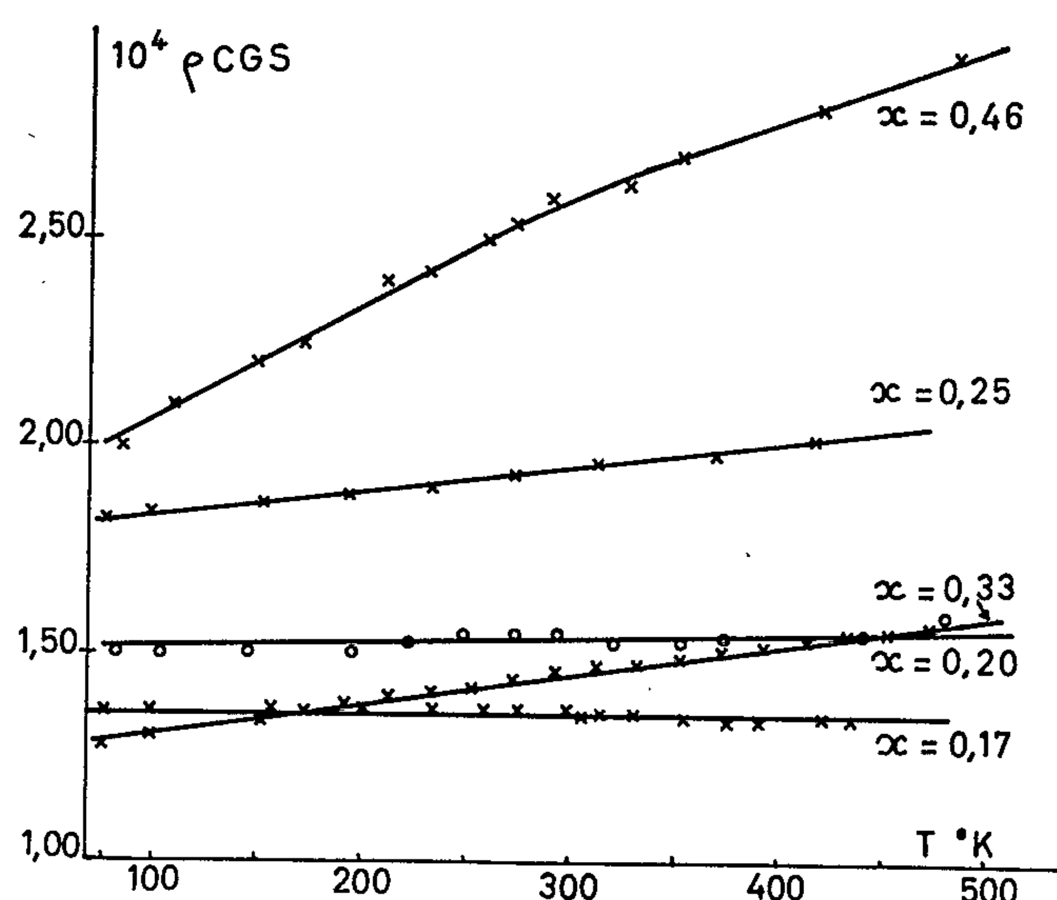


Fig. 1.

permet donc d'obtenir des compositions de formule $Co_{1-x}Te$, où x, qui varie de 0,1 à 0,45 environ, désigne la fraction des sites cristallographiques de cation inoccupés par le cobalt.

Nous avons étudié systématiquement les propriétés électriques de ces cristaux, en vue de vérifier le caractère semi-conducteur, suggéré par Eror et Wagner (5), ainsi que leurs propriétés magnétiques, qui n'ont pas été établies très nettement par les travaux antérieurs.

Nous avons préparé les lingots par fusion en ampoules de silice. Le cobalt en poudre, de pureté 99,999 %, est réduit à haute température sous atmosphère d'hydrogène puis chauffé vers 1000° sous vide secondaire de quelques 10^{-6} mm de mercure, pour enlever les traces de gaz adsorbées par la poudre. L'ampoule subit, au préalable, le même dégazage. Après refroidissement, on ajoute le tellure de même pureté sous forme de lingots, puis on scelle l'ampoule sous le même vide que précédemment grâce à un dispositif spécial. L'ampoule est d'abord portée à la température de fusion du tellure, puis à celle du tellurure où des vibrations électromécaniques accélèrent la réaction. Le refroidissement est effectué très lentement,

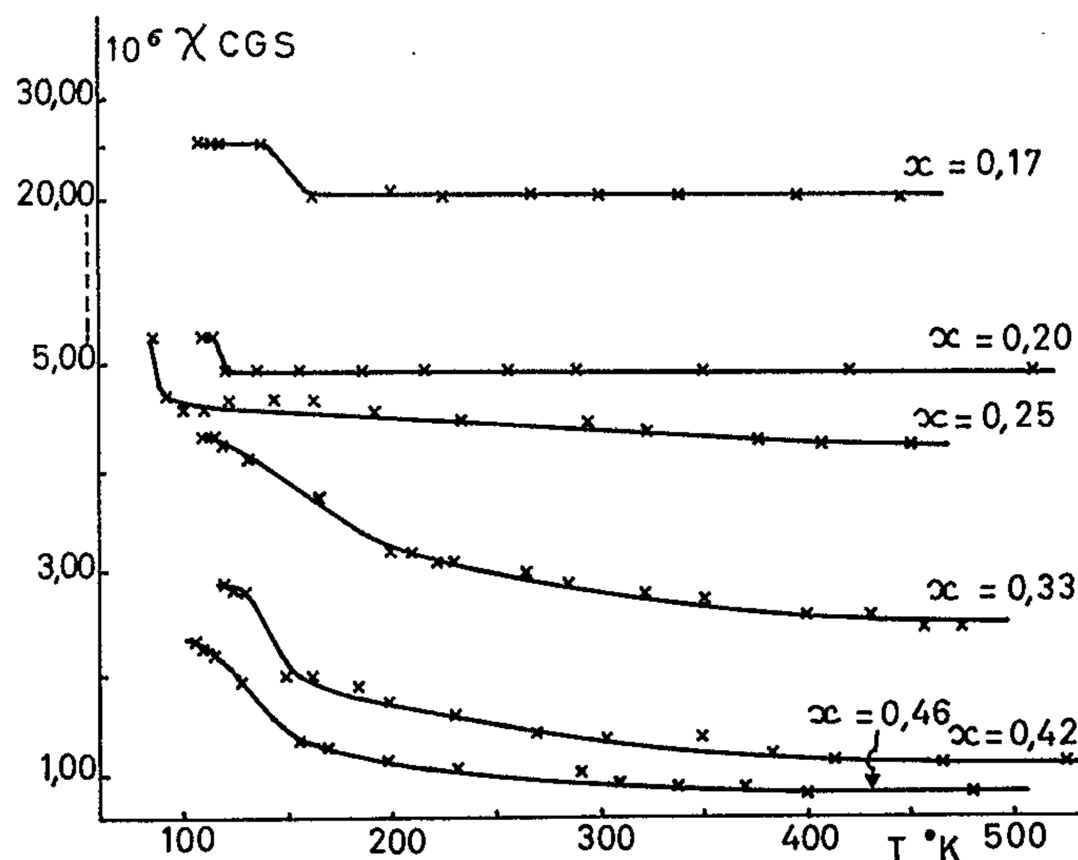


Fig. 2.

à raison de quelques degrés par heure, entre les températures du liquidus et du solidus. Puis un long palier à environ 100° au-dessous de cette dernière permet par diffusion réciproque des éléments, de substituer à la composition qu'avait donnée la solidification progressive dans le faible gradient de température, une composition beaucoup plus homogène. Une trempe dans l'eau termine éventuellement la préparation. La qualité des lingots, qui dépend beaucoup de la température de trempe, est vérifiée au microscope métallographique, et leur composition par analyse chimique et fluorescence X (sonde Castaing).

La figure 1 indique la variation de la résistivité en fonction de la température, observée sur des lingots polycristallins pour différentes valeurs de x. Cette résistivité, très faible, varie comme celle des métaux. L'effet Seebeck est faiblement négatif. Le caractère semi-conducteur suggéré par Eror et Wagner n'est donc pas vérifié, mais le mode de conduction est bien de type n, comme l'avaient indiqué ces deux auteurs.

La figure 2 représente la variation de la susceptibilité massique en fonction de la température pour les mêmes compositions. On observe un faible paramagnétisme, qui varie peu en fonction de la température, notamment pour les faibles valeurs de x (compositions riches en cobalt). Il augmente avec la température de trempe. En raison de la conductibilité électrique élevée de ces cristaux, nous concluons à l'existence probable d'un paramagnétisme de Pauli, comme l'ont fait Suchet et Serre ([6]) pour le tellurure

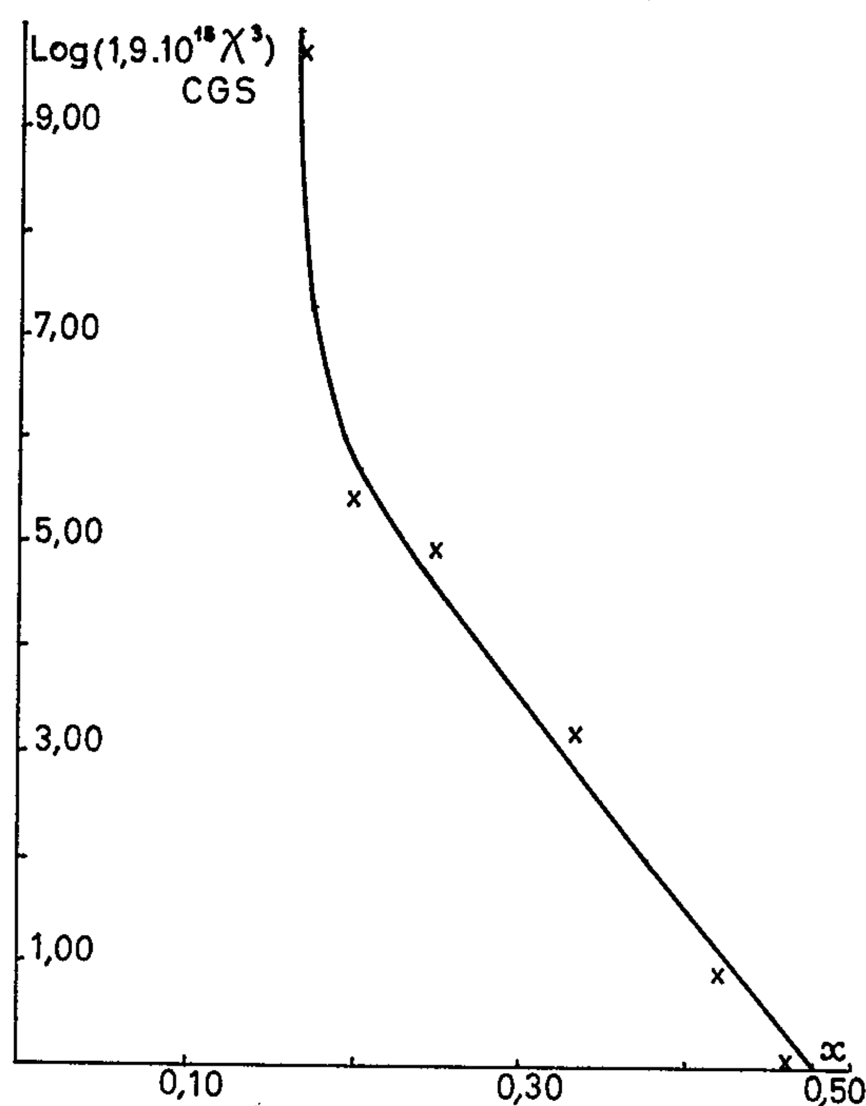


Fig. 3.

de fer. On remarque toutefois l'existence d'un terme de Langevin aux basses températures, masquant le précédent et qui semble passer par un maximum vers 100°K. L'intensité d'aimantation étant rigoureusement nulle à 77°K, l'antiferromagnétisme est probable.

Si nous admettons que le terme de Pauli est prépondérant pour toutes les compositions vers 450°K, nous pouvons évaluer le nombre d'électrons libres, en admettant sa proportionnalité au cube de la susceptibilité massique, comme dans la publication précitée ([6]). La figure 3 donne, avec un coefficient arbitraire et en échelle logarithmique, la variation de ce nombre d'électrons en fonction de la valeur x, pour des lingots trempés à partir d'un même domaine de température, c'est-à-dire aux environs de 850°. On voit que l'extrapolation de cette courbe pour $x = 0,5$ ($CoTe_2$) donnerait un nombre d'électrons très faible, compatible avec une éventuelle semi-conductibilité. On peut remarquer que le cobalt aurait alors

la configuration électronique d^5, comme le manganèse dans MnTe et le fer dans Fe_2Te_3.

(*) Séance du 18 octobre 1965.
(1) I. Oftedal, *Z. Phys. Chem.*, 128, 1927, p. 135.
(2) S. Tengner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 126 et *Naturwiss.*, 26, 1938, p. 429.
(3) J. Haraldsen, F. Gronvold et T. Hurlen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 143.
(4) L. D. Dudkin et K. A. Dyuldina, *Zh. neorg. Khimii*, 4, 1959, p. 2313.
(5) N. G. Eror et J. B. Wagner, *Acta Metal.*, 11, 1963, p. 1339.
(6) J. P. Suchet et J. Serre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3890.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S.*, 1, *place Aristide-Briand, Bellevue-Meudon, Seine-et-Oise.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Préparation de monocristaux de rutile au four solaire.* Note (*) de M[lle] **Anne-Marie Vergnoux**, MM. **Jean Giordano** et **Marc Foëx**, présentée par M. Jean Wyart.

La synthèse des monocristaux par le procédé Verneuil a été essayée en utilisant différents procédés thermiques : chalumeaux oxhydriques, chalumeaux à plasma, fours à image d'arc.

Dans le cas du rutile, il semble que le chalumeau oxhydrique ne donne pas de bons résultats, car il provoque la formation d'inclusions et de bulles. L'utilisation d'un four solaire présente divers avantages, tout d'abord l'oxyde de titane absorbe bien le rayonnement solaire (point de fusion : 1860°C); ensuite l'opération s'effectue sans gaz parasite susceptible de modifier fortement la composition du produit et sans contact avec aucune paroi de matière étrangère; enfin, contrairement à ce qui se passe avec d'autres méthodes, il est possible de réaliser un refroidissement relativement lent de la masse après fusion.

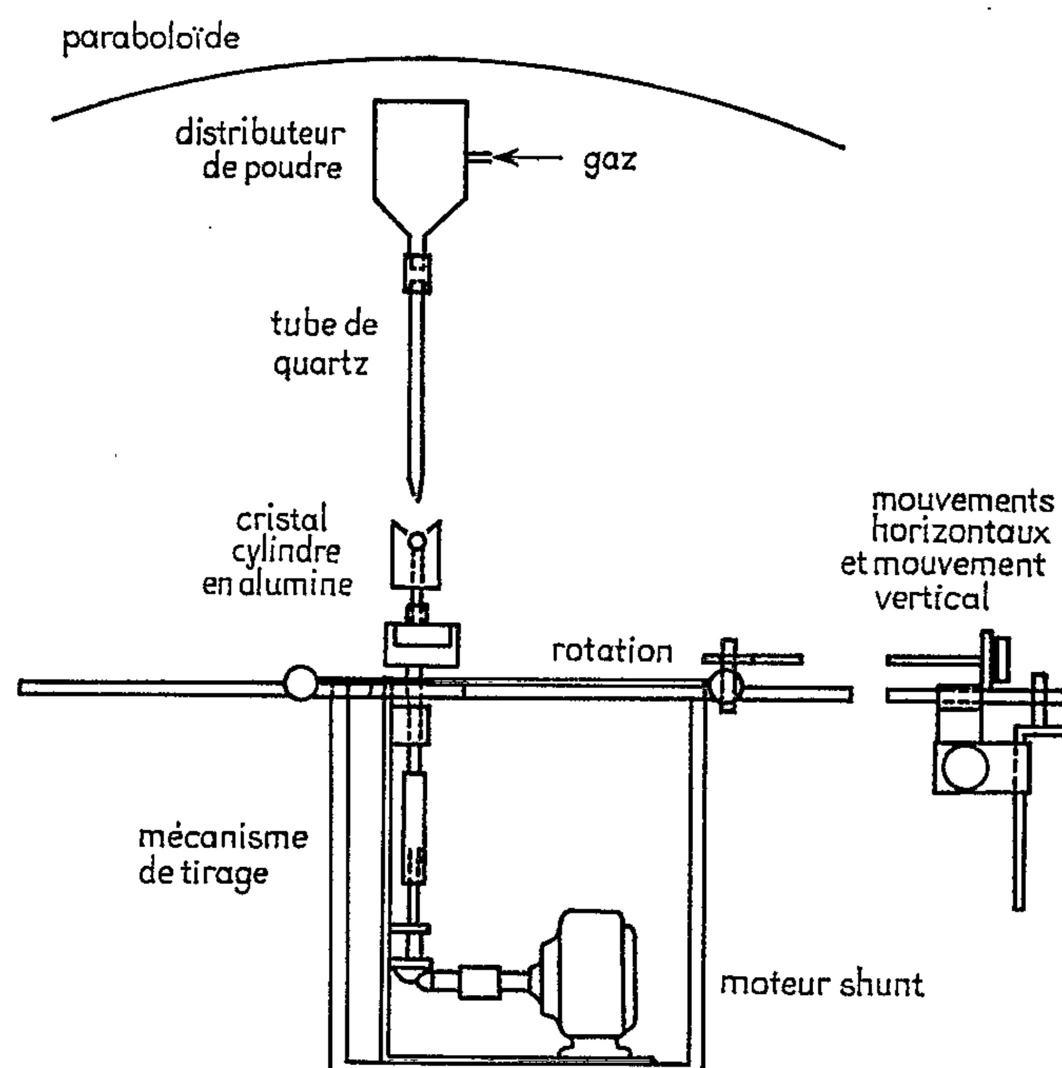


Fig. 1. — Schéma du dispositif Verneuil adapté au four solaire.

L'appareillage utilisé (*fig.* 1 et 2) à Montlouis comporte un four solaire de 2 kW à axe vertical. On a procédé à un ajustement très fin de la position du foyer, et installé des panneaux obturateurs commandés par moteurs, permettant de régler d'une façon précise l'énergie admise au niveau du foyer. Le germe cristallin d'oxyde de titane est placé sur un support

réfractaire vertical; deux moteurs indépendants, à vitesse ajustable, permettent la translation et la rotation de la boule en croissance. Un cylindre en alumine frittée dont la forme a été adaptée à l'optique solaire permet de récupérer une partie de l'énergie rayonnée et de diminuer la vitesse de refroidissement des zones déjà traitées du produit. L'ensemble est placé sur un chariot dont les mouvements dans un plan horizontal, sont commandés électriquement. Un dispositif optique permet à l'opé-

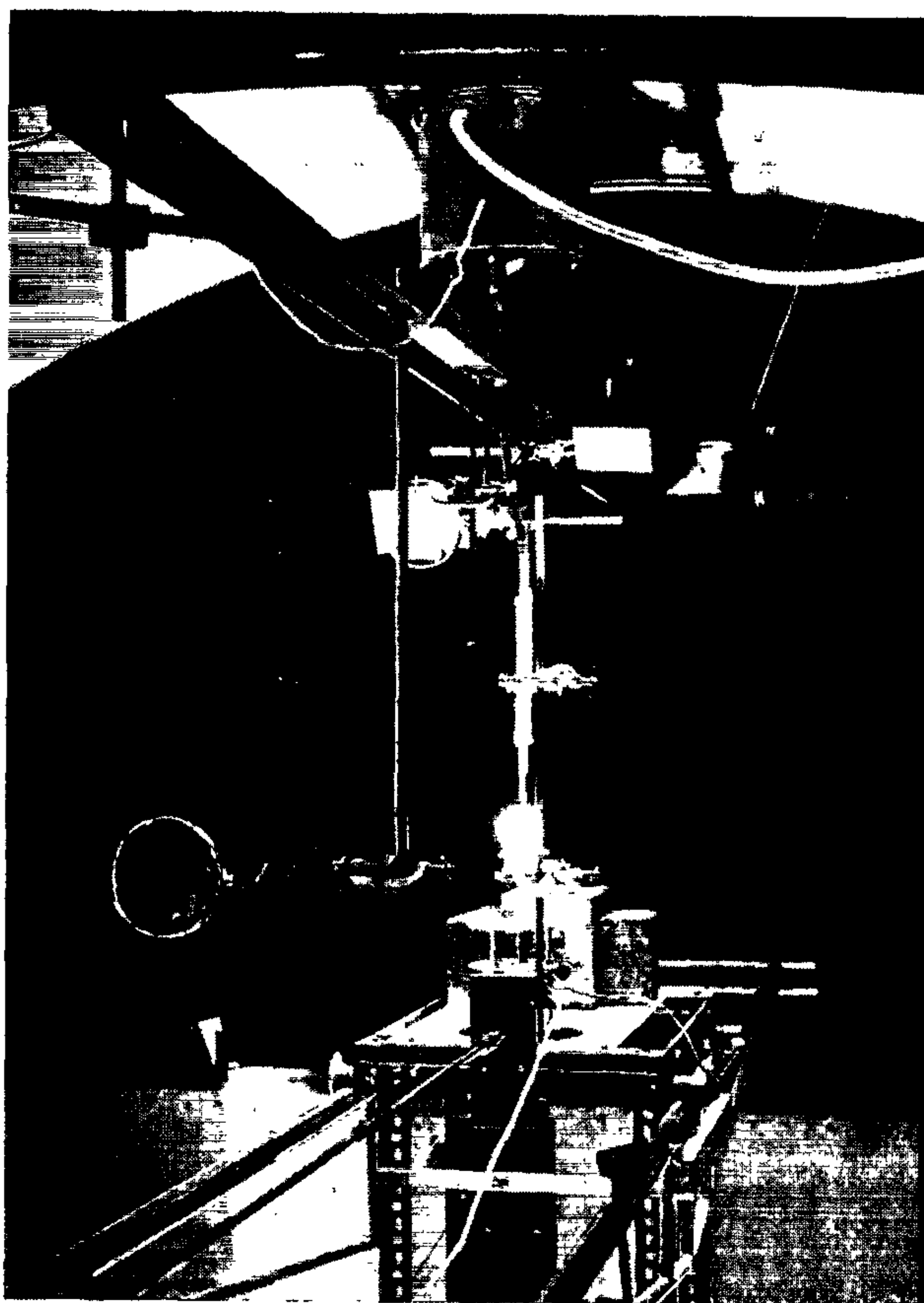


Fig. 2.

rateur d'observer depuis le tableau de commande général, deux images de la masse traitée, prises l'une dans un plan vertical, l'autre dans un plan horizontal.

Le distributeur de poudre présente des dimensions relativement faibles, de façon à ne pas intercepter une fraction trop importante du rayonnement solaire, il permet aussi de travailler en atmosphère contrôlée. La vitesse de distribution réglable est dans ces essais de 10 g/h environ.

L'oxyde de titane a été préparé à partir de trichlorure de titane pur.

Nous avons obtenu des masses de rutile d'environ 30 mm de hauteur et de 12 mm de diamètre, au cours d'essais d'une durée de 3 à 4 h. Les diagrammes de Laue en retour, pris en deux points différents de la zone

homogène, présentent des taches nettes et fines, parfaitement superposables, montrant qu'il s'agit bien d'un monocristal. Dans les meilleurs échantillons, la croissance a lieu suivant l'axe A_4.

Une difficulté subsiste, celle de la présence d'une gaine faite de petits cristaux enchevêtrés, qui entoure la base de la zone monocristalline et dont l'épaisseur va en diminuant, pour disparaître complètement au bout d'environ 10 mm de croissance. La dilatation du rutile étant différente suivant les directions, le refroidissement entraîne des tensions au contact du produit polycristallin et du monocristal, provoquant des fissures à la base de ce dernier.

Nous nous proposons de perfectionner le procédé de croissance du germe en son début et d'agir sur les gradients de température pour améliorer la qualité de la masse monocristalline obtenue.

La puissance disponible étant importante, nous pensons utiliser également ce montage pour obtenir d'autres monocristaux, en particulier ceux de zircone.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(*Laboratoire de Physique
et des Monocristaux de la Faculté des Sciences,
chemin des Brusses, Montpellier, Hérault*
et *Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.,
Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude expérimentale du spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de césium* ($Mn\,Cs\,Cl_3$, $2H_2O$) *dans le visible et l'ultraviolet.* Note (*) de Mme **Annic Le Paillier-Malecot**, présentée par M. Jean Lecomte.

Cette étude a été faite sur des cristaux orientés de $MnCs\,Cl_3$, $2H_2O$, orthorhombiques, aux températures de 300, 77 et 4,2°K, dans le visible et l'ultraviolet. Le spectre, formé de nombreuses régions d'absorption, présente une polarisation caractéristique des transitions dipolaires électriques.

Nous avons étudié, dans le visible et dans l'ultraviolet, le spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de césium de formule $MnCsCl_3$, $2H_2O$.

Ce sel a été obtenu par évaporation lente, à 20°C, d'une solution préparée en dissolvant dans l'eau les chlorures en proportions données par la formule elle-même. $Mn\,Cs\,Cl_3$, $2H_2O$ cristallise dans le système orthorhombique, et les directions de ses trois axes binaires sont désignées par a, b et c, selon l'orientation donnée par Groth [1]. La structure de ce cristal, étudiée à la température ordinaire [2], montre que son groupe spacial est Pcca-D_{2h}^{8}. La maille élémentaire contient quatre ions Mn^{2+}, qui appartiennent à une même famille d'ions.

Nous avons étudié par photographie le spectre de ce cristal dans le visible et dans l'ultraviolet :

— dans le visible, nous nous sommes servis d'un spectrographe Huet à prismes; la source est une lampe à ruban de tungstène;

— dans l'ultraviolet (région allant jusque vers 40 000 cm^{-1}), nous avons employé un spectrographe Hilger à deux prismes de quartz et une lampe à hydrogène comme source lumineuse.

Les cristaux sont plongés dans des liquides en ébullition à des températures de 77 et 4,2°K. Un prisme de Wollaston décompose le faisceau lumineux émergent du cristal suivant ses deux directions de polarisation.

Le spectre de ce sel est constitué de six régions d'absorption : la première allant de 24 000 à 24 250 cm^{-1}, la deuxième de 26 700 à 28 000, la troisième de 28 700 à 29 000, la quatrième de 30 700 à 31 700, la cinquième de 37 600 à 38 000 et enfin la sixième de 38 000 à 39 300 cm^{-1}. Si l'on compare le spectre de ce sel à ceux donnés par le chlorure de manganèse et de magnésium [3] et par le sulfate acide de manganèse et de potassium [4], on voit que toutes les régions d'absorption se retrouvent ici.

Les raies et les bandes d'absorption, obtenues à différentes températures, sont données dans le tableau. Pour chacune d'elles, on indique le nombre d'onde σ, la largeur l et l'intensité I pour différentes orientations du faisceau lumineux L, du champ électrique E ou magnétique M de l'onde incidente.

TABLEAU : SPECTRE D'ABSORPTION OPTIQUE DE Mn Cs Cl_3, $2H_2O$

$L_a E_b M_c$ — 77 °K

σ	l	I
23950	100	f
24120	180	tf
26720	40	f
26805	40	f
-		
-		
-		
27030	40	tf
-		
-		
27130	40	f
-		
27250	40	tf
-		
27370	100	f
-		
27470	100	f
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
31180	60	tf
31280	80	tf
31480	80	tf
-		
-		
-		
-		
-		
38845	80	tf
-		
38955	80	tf
-		
-		
39170	80	tf
39195	100	tf
-		

$L_a E_b M_c$ — 4,2 °K

σ	l	I
24020	80	f
24230	60	f
26720	30	F
26815	30	F
26870	40	f
26950	40	f
26985	40	f
27020	40	f
-		
27110	60	f
27170	40	f
27225	30	f
-		
-		
27375	60	f
-		
27475	60	f
-		
-		
-		
-		
-		
-		
30740	20	m
-		
30980	40	F
31180	80	F
31280	60	F
31480	60	f
31680	100	tf
37675	120	tf
-		
37910	120	tf
-		
38855	30	m
-		
38980	50	f
-		
39105	50	f
-		
39205	80	tf
-		

$L_a E_c M_b$ — 77 °K

σ	l	I
23970	120	F
24150	180	f
26720	40	m
-		
26880	40	m
26960	40	f
-		
-		
-		
-		
27130	60	m
-		
27260	80	f
-		
27380	100	m
-		
27460	100	m
-		
-		
27690	100	f
-		
28740	200	tf
28965	200	tf
-		
-		
30940	400	m
-		
31210	650	m
-		
-		
37665	150	tf
-		
37885	150	tf
-		
38845	80	tf
-		
38955	80	f
-		
-		
39170	80	f
39205	100	f
-		

$L_a E_c M_b$ — 4,2 °K

σ	l	I
24020	60	TF
24210	60	F
26720	40	F
-		
26870	40	F
26950	40	m
26985	40	m
27020	40	f
27040	40	f
27105	40	m
27140	40	m
-		
27255	40	m
-		
27385	60	F
-		
27475	60	F
27575	60	m
27625	60	m
27725	80	m
27970	80	f
28760	100	f
28960	160	tf
30740	20	m
-		
30980	300	F
-		
31280	500	F
-		
-		
37675	120	tf
-		
37910	120	tf
-		
38855	40	f
-		
38980	50	m
39050	40	m
39105	40	m
-		
39205	80	tf
-		

$L_c E_a M_b$ — 77 °K

σ	l	I
23940	70	F
24110	140	m
26720	40	f
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
27425	200	f
-		
-		
27610	200	f
-		
-		
28740	100	F
28965	150	f
-		
-		
-		
-		
-		
-		
-		
37665	100	tf
-		
37885	150	tf
-		
38845	50	f
-		
-		
-		
-		
39170	80	f
39205	80	tf
-		

$L_c E_a M_b$ — 4,2 °K

σ	l	I
23985	60	TF
24180	60	F
26720	40	f
-		
26870	30	f
-		
26995	40	tf
27035	30	f
27070	40	tf
-		
-		
27205	40	f
27270	40	tf
27330	40	f
27360	40	f
27430	100	m
27495	40	tf
27550	40	tf
27645	60	tf
27700	60	tf
-		
28760	80	F
28970	120	f
30740	20	m
30840	30	tf
30940	30	tf
-		
-		
-		
-		
37675	70	f
37865	90	f
37910	90	f
38110	70	tf
38855	30	F
38900	30	f
38980	40	f
-		
39105	60	m
-		
-		
39305	100	f

TF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible.
σ et l sont mesurés en cm^{-1}

Les lettres placées en indice indiquent la direction des vecteurs L, E et M relativement aux axes cristallographiques *a*, *b* et *c*.

A 300°K, la première région d'absorption située entre 24 000 et 24 250 cm^{-1} est formée de deux raies larges polarisées. La troisième région, située entre 28 700 et 29 000 cm^{-1}, présente deux raies larges polarisées. Aucune raie ou bande n'a pu être mise en évidence dans les autres régions à cette température.

A 77°K, toutes les régions d'absorption existent. Si la température décroît encore, les bandes s'affinent légèrement. A 4,2°K, on peut remarquer que les régions 26 700-28 000, 30 740-31 000, 37 675-38 000 et 38 800-39 300 cm^{-1}, présentent de nombreuses raies larges, qui semblent apparaître sous forme de séries. Les raies et bandes d'absorption particulièrement nettes, présentent une polarisation caractéristique de transitions dipolaires électriques.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

[1] P. Groth, *Chemische Krystallographie*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1, 1906, p. 375.

[2] S. J. Jensen, P. Andersen et S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1890.

[3] A. Le Paillier-Malecot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2777.

[4] A. Le Paillier-Malecot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 943.

(*Laboratoire Aimé Cotton,*
C. N. R. S., 1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Propriétés de jonctions p-n d'alliages* $Cd_xHg_{1-x}Te$. Note (*) de MM. **Christian Verié** et **René Granger**, présentée par M. Maurice Ponte.

On a préparé par diffusion des jonctions *p-n* du semi-conducteur $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Te$. Ces jonctions se comportent en détecteurs (par effet photovoltaïque) et en émetteurs (par électroluminescence d'injection) de rayonnement infrarouge. Le taux d'injection obtenu permet de prévoir la possibilité d'obtenir l'effet laser dans de tels alliages.

L'une des propriétés caractéristiques des alliages $Cd_xHg_{1-x}Te$ est la grande étendue du domaine de variations de la largeur de bande interdite E_g, en fonction de la composition x (1). Toutefois, les valeurs de E_g qui ont été déterminées à l'aide de mesures électriques ou de l'absorption optique (2) deviennent imprécises pour $x < 0{,}30$. En particulier, la composition pour laquelle se produit la transition semi-métal - semi-conducteur

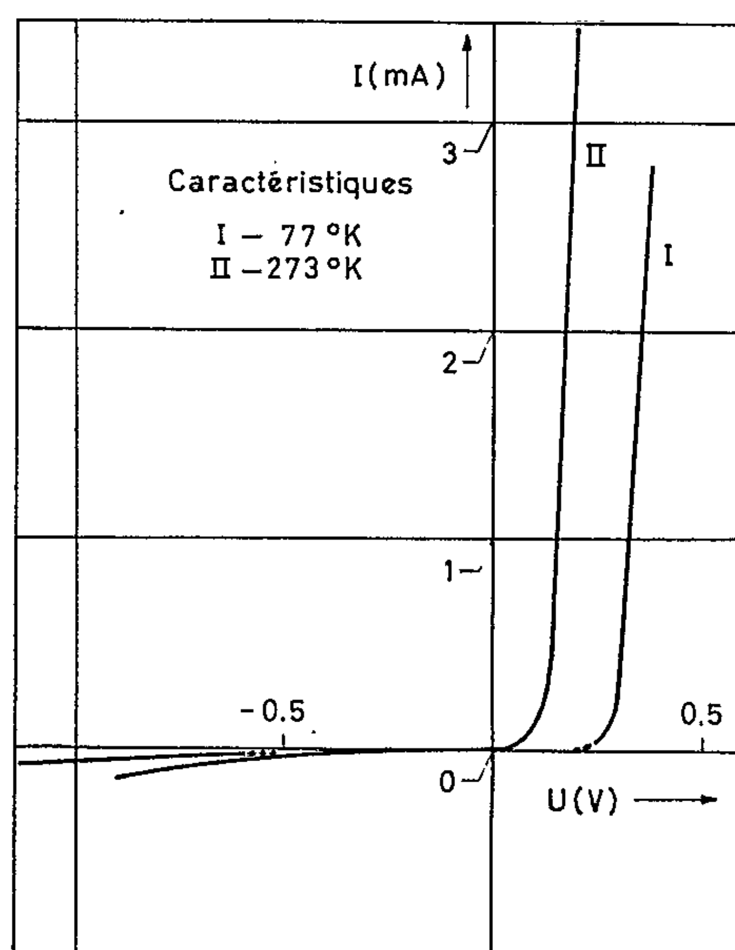


Fig. 1. — Caractéristiques courant-tension de diodes $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Te$ à 300 et 77°K.

est encore mal définie. Cette dispersion des résultats a en partie pour origine le fait que la masse effective électronique devient faible pour $x < 0{,}30$ [(3), (4)]. L'étude des raies d'émission de jonctions *p-n* devrait permettre de donner avec plus de précision la loi de variation de E_g avec x.

Préparation des jonctions p-n. — Des jonctions ont été préparées à partir de plaquettes monocristallines découpées dans un lingot de composition $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Te$ de type p, contenant $2.10^{17}\,cm^{-3}$ accepteurs. La préparation du lingot et la détermination de la composition à l'aide

de mesures de densité et de fluorescence X sont dues à Mme H. Rodot. Un recuit sous tension de vapeur contrôlée (5) crée, par diffusion de mercure interstitiel, une zone superficielle de type *n*. La diffusion suit approximativement la loi de Fick et la profondeur de diffusion varie de 10 à 40 μ, suivant la température et le temps de recuit.

Les plaquettes sont taillées en cubes de 0,8 mm^3; après décapage à l'eau régale, les diodes sont soudées à l'indium sur une pièce en cuivre solidaire du réservoir d'azote liquide d'un cryostat. La face diffusée est en contact avec le support, ce qui permet de refroidir efficacement la zone active dans les expériences de recombinaison (6).

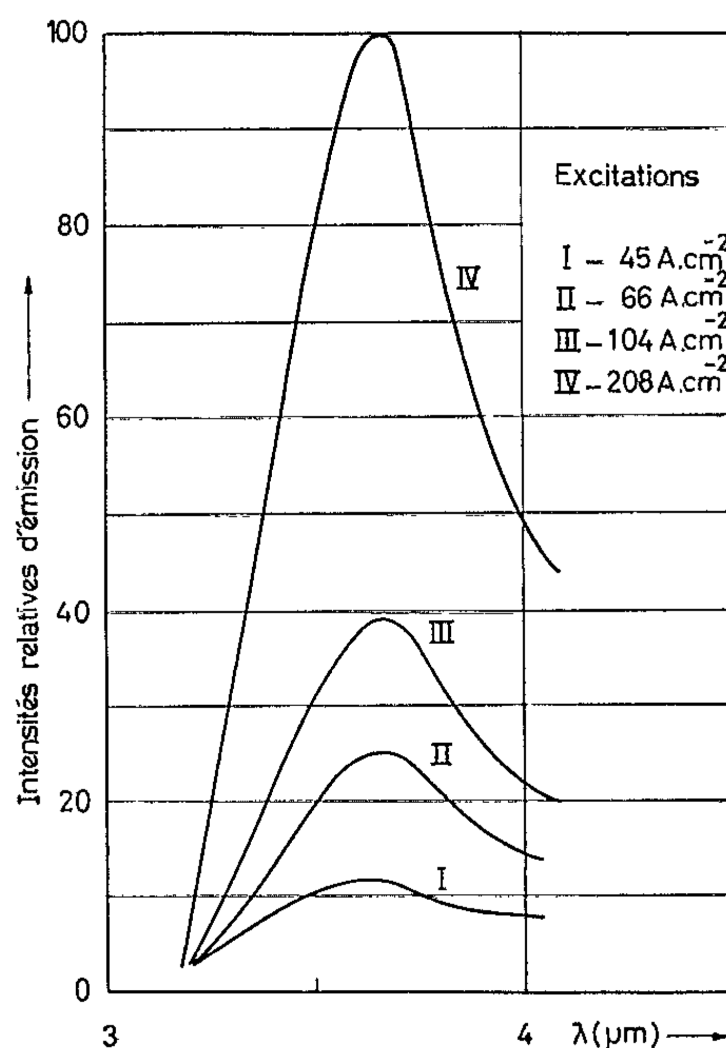


Fig. 2. — Intensités relatives d'émission de diodes $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Te$ à 77°K.

Les caractéristiques courant-tension relevées en courant continu sur une diode typique à 77 et 273°K sont données sur la figure 1.

Recombinaison radiative à 77°K. — Les diodes sont polarisées dans le sens direct, par des impulsions de durée et de fréquence de répétition ajustées de manière à éviter tout échauffement. Le détecteur utilisé est une cellule photovoltaïque en InSb; la lumière émise est analysée par un spectromètre à prisme de fluorine. Les réponses spectrales à différents niveaux d'excitation sont reproduites sur la figure 2. Le maximum d'émission, qui est à peine apparent à bas niveau, devient mieux résolu à plus forte excitation. Son énergie fixe la largeur de la bande interdite à 0,340 eV à 77°K pour la composition $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Te$. Au cas où les transitions utiliseraient les niveaux d'impureté au lieu d'être bande à bande, cette

valeur serait légèrement erronée par défaut; comme les énergies d'activation des défauts (lacunes de mercure dans la partie p et atomes de mercure interstitiels dans la partie n) sont petites ([5]), l'erreur commise est au plus de quelques milliélectrons-volts.

Signalons enfin que dans cette gamme de courants de polarisation, l'intensité lumineuse globale intégrée sur tout le spectre varie linéairement avec le courant. Un calcul d'ordre de grandeur montre que le taux de recombinaison radiative au niveau de la jonction est peu inférieur à 10 %.

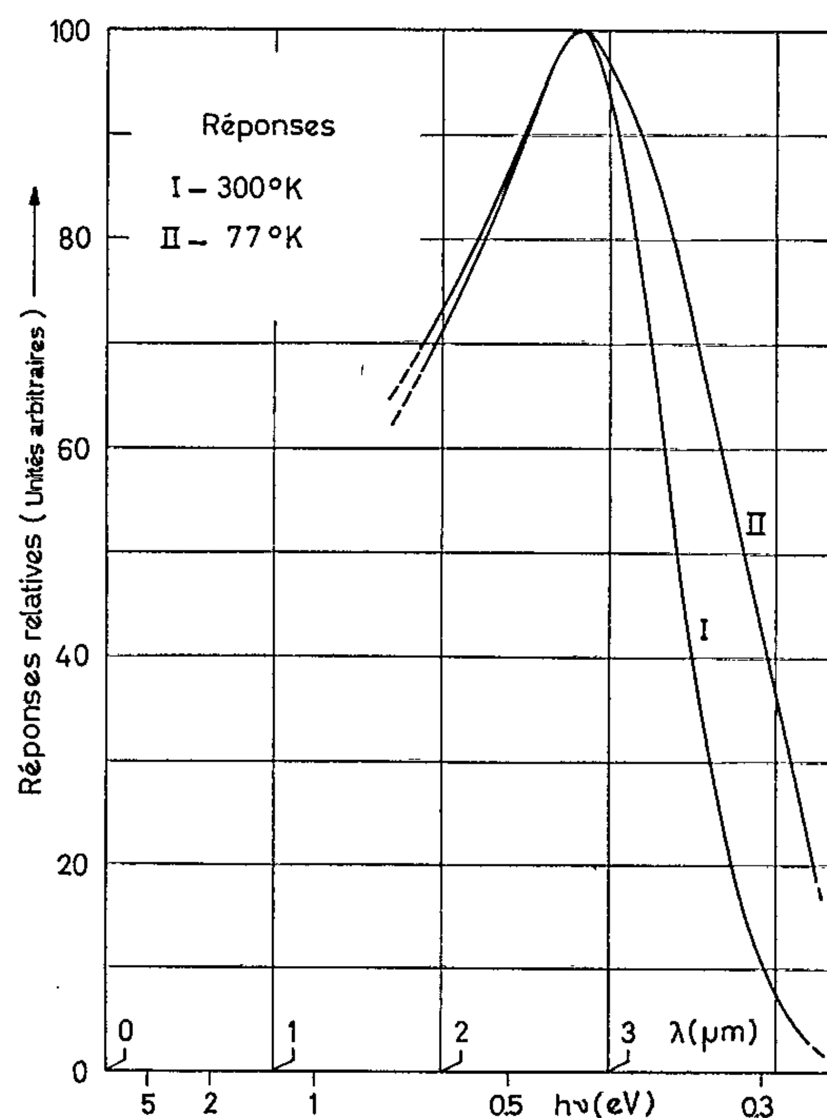


Fig. 3. — Effets photovoltaïques normalisés, rapportés à énergie constante de diodes $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Te$ à 300 et 77°K.

Ces résultats sont en bon accord avec la conclusion déduite de mesures d'absorption sur ces alliages [([6]), ([7])], à savoir le caractère essentiellement direct des transitions optiques, caractère généralement observé dans les matériaux à structure de blende de zinc.

Effet photovoltaïque. — Les mêmes diodes présentent des effets photovoltaïques importants. La figure 3 représente les réponses spectrales normalisées, rapportées à énergie constante, à 300 et 77°K. Il faut noter que, dans nos conditions expérimentales, les diodes recevaient un flux lumineux monochromatique sur une face perpendiculaire au plan de la jonction; une telle configuration contribue à modifier la réponse spectrale telle qu'elle serait observée dans le cas usuel d'un flux lumineux perpendiculaire à la jonction; en particulier, la longueur d'onde de coupure n'a

plus la même interprétation. De ces deux réponses spectrales on peut néanmoins déduire le coefficient α de variation, supposée linéaire, de la bande interdite en fonction de la température. On trouve $\alpha = +1,6.10^{-4}$ eV/°K. Le signe de ce coefficient est en accord avec celui qu'on peut déduire des variations avec T de la longueur d'onde de coupure de la photoconductivité dans ces alliages ([8]). La valeur absolue de α semble croître lorsque le paramètre de composition x diminue. En effet, nous avons relevé des réponses spectrales, à 300 et 77°K, de l'effet photoconducteur pour une composition $x = 0,24$, qui conduisent à des longueurs d'onde de coupure de 5 et 8,5 μ respectivement. Notons que des valeurs de α positives ont été seulement observées sur quelques composés d'éléments lourds, tels que PbTe, PbSe et HgS.

Conclusions. — Les alliages $Hg_{1-x}Cd_xTe$ viennent s'ajouter à la série des matériaux (surtout composés III-V) qui ont permis de réaliser des diodes *p-n* photovoltaïques et luminescentes. Nous avons déterminé une largeur de bande interdite $E_g = 0,340$ eV pour $x = 0,35$ et confirmé le signe positif du coefficient de température de E_g.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) W. D. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley et A. S. Young, *Phys. Chem. Solids*, 9, 1959, p. 325.

(2) *Voir* par exemple l'étude bibliographique de T. C. Harman et coll., *Sol. St. Comm.*, 2, 1964, p. 305.

(3) A. J. Strauss, T. C. Harman, J. G. Mavroides, D. H. Dickey et M. S. Dresselhaus, *Proc. Intern. Conf. Semi-cond.*, Exeter, 1962, p. 703.

(4) C. Verié et E. Décamps, *Phys. Stat. Sol.*, 9, 1965, p. 797.

(5) H. Rodot, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 1964, p. 85.

(6) M. D. Blue, *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. 226.

(7) C. Verié, Communication à la *Journée de la Société française de Physique*, 29 mai 1965, Paris (à paraître).

(8) M. D. Blue, *Comptes rendus Conf. intern. Phys. Semi-cond.*, Paris, 1964, p. 235; C. Verié, *Ibid.*, p. 237.

(9) Le montage des diodes a été réalisé avec le concours de J. Marie et de Mme D. Triboulet.

(Laboratoire de Magnétisme et de Physique de Solide, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

LUMINESCENCE. — *Étude de la cathodoluminescence du sulfure de zinc au-dessus de* 25 keV. Note (*) de Mme **Christiane Bonnelle** et M. **Gérald Hitier**, présentée par M. Francis Perrin.

La variation de l'intensité lumineuse émise par des échantillons de sulfure de zinc activé au cuivre, a été mesurée au cours de l'excitation cathodique en fonction de différents paramètres : temps d'irradiation, énergie des électrons excitateurs entre 25 et 150 keV, débit électronique et épaisseur des échantillons. Cette variation est discutée en liaison avec la perte d'énergie du faisceau électronique dans les échantillons.

Différentes études sur la cathodoluminescence de composés minéraux avaient été effectuées [(1) à (5)] pour des énergies du faisceau d'électrons excitateurs inférieures à 25 keV. Il paraissait intéressant d'étudier la variation de l'intensité lumineuse dans un domaine d'énergies supérieures, en fonction de différents paramètres.

Nous allons présenter les résultats obtenus pour la variation de l'intensité I, émise à la température ambiante par des échantillons de sulfure de zinc activés au cuivre, en fonction du temps d'irradiation, de la tension d'accélération des électrons, du flux électronique et de l'épaisseur des échantillons; celle-ci est nettement inférieure au parcours pratique des électrons dans tous nos cas d'expérience. Puis nous discuterons, à partir de ces résultats, la variation de I en fonction de la perte d'énergie du faisceau électronique dans le sulfure de zinc.

Les échantillons ont été préparés dans le laboratoire de M. le Professeur Mattler par évaporation thermique du sulfure et introduction de l'activateur par diffusion. La concentration en cuivre était comprise entre 10^{-6} et 10^{-4} g de cuivre par gramme de ZnS. Nous avons mesuré les épaisseurs des diverses couches par une méthode de fluorescence X, mise au point au laboratoire (6); ces épaisseurs variaient entre 0,1 et 0,85 μ. La structure étudiée par diffraction électronique est dans tous les cas celle de la blende.

Le montage expérimental décrit par ailleurs (7) comprend : un tube à électrons vertical (8) dont les caractéristiques (débit électronique au niveau de l'échantillon, homogénéité du faisceau) ont été étudiées jusqu'à 200 keV; une chambre d'irradiation placée à la base du tube, refroidie à l'eau ou à l'azote liquide; et un analyseur de lumière, constitué d'un monochromateur à prismes suivi de détecteurs photographiques ou électroniques.

La bande d'émission, observable dans le visible pour une énergie d'excitation de 50 keV et un débit de 0,5 $\mu A/cm^2$, présente un maximum d'émission situé vers 5100 Å ± 30 Å et une largeur au demi-maximum de 1000 Å soit 0,4 eV. Cette bande est tout à fait analogue à celle obtenue par excitation optique (9).

Nous avons déterminé le rendement de cathodoluminescence η, rapport de l'énergie lumineuse émise à l'énergie perdue par le faisceau électronique dans l'échantillon. En tenant compte de la réabsorption de la lumière dans l'échantillon et de la réponse du photomultiplicateur, nous avons obtenu pour η une valeur de $1,6.10^{-2} \pm 0,3.10^{-2}$, pour une énergie d'exci-

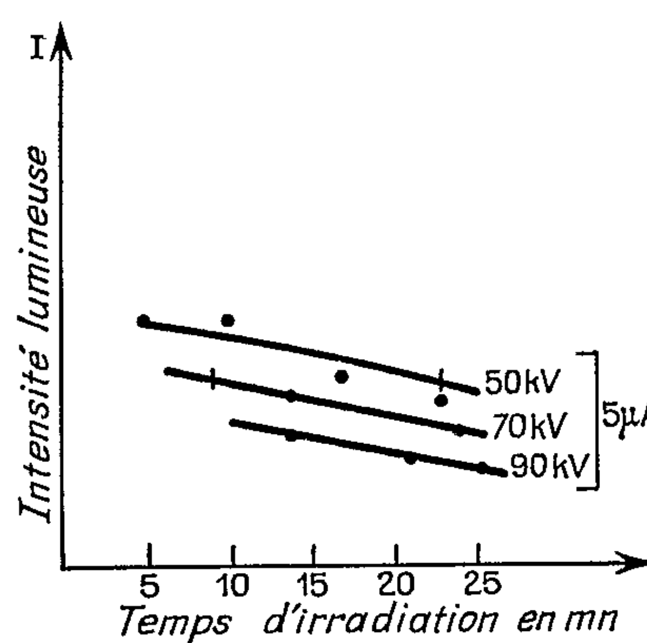


Fig. 1 A.

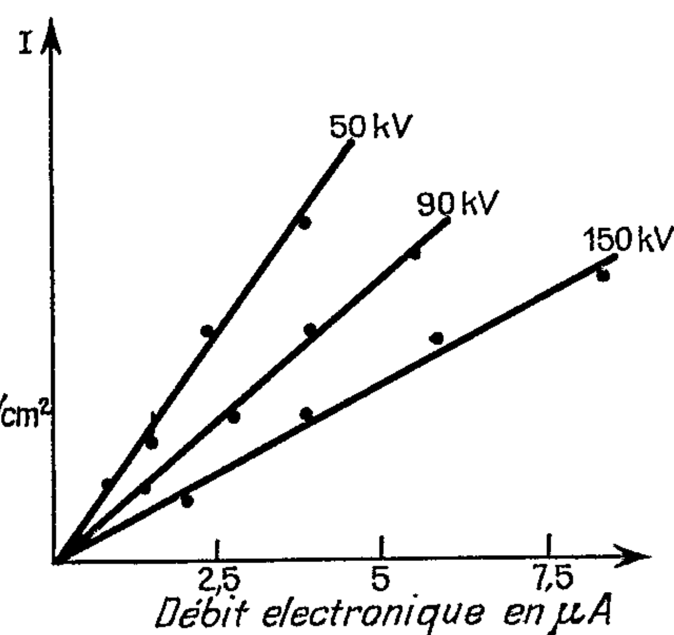


Fig. 1 B.

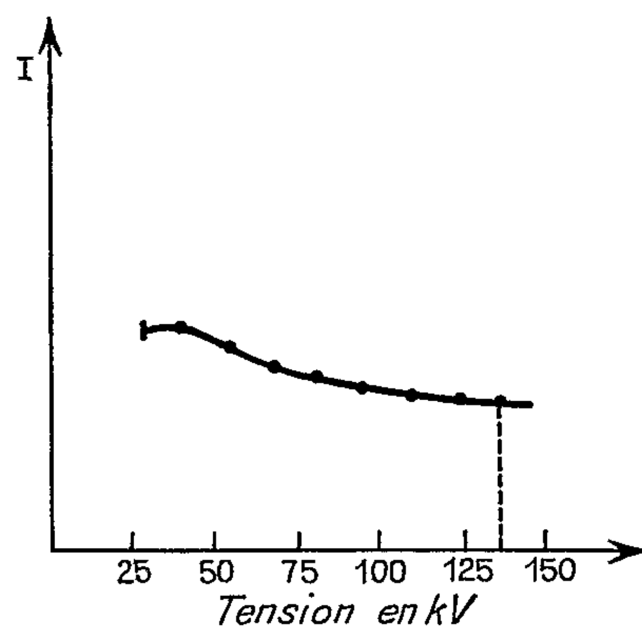


Fig. 1 C.

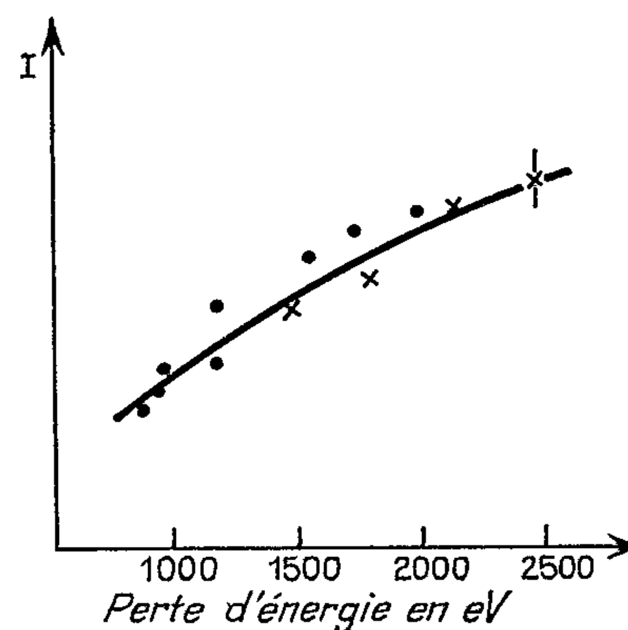


Fig. 1 D.

Variation de l'intensité en fonction de différents paramètres.

tation de 50 keV. La perte d'énergie des électrons excitateurs a été évaluée à l'aide de la relation empirique de Katz et Penfold [10] :

$$R_{mg/cm^2} = 412\, E_{MeV}^{n} \quad \text{avec} \quad n = 1,264 - 0,0954\, \mathrm{L}n\, E.$$

Pour des temps d'irradiation t allant jusqu'à 25 mn, I décroît lorsque t augmente (*fig.* 1 A). Cette décroissance est de l'ordre de 15 % pour une variation de 15 mn. Les énergies du faisceau incident étaient comprises

ici entre 50 et 100 keV, le débit électronique était maintenu entre 5 et 10 μA/cm². Une irradiation prolongée diminue donc l'émission du phosphore. Dans la suite de nos expériences, la durée de chaque mesure n'a jamais excédé 5 s; nous avons totalisé, pour chaque échantillon, une centaine de telles irradiations espacées d'environ 10 mn.

L'intensité I est une fonction linéairement croissante du débit électronique i (*fig.* 1 B) entre 0 et 8 μA/cm² pour différentes énergies d'excitation variant de 50 à 150 keV.

Dans le domaine de mesures étudié, c'est-à-dire de 25 à 150 keV, l'intensité I décroît lorsque l'énergie d'excitation des électrons croît (*fig.* 1 C). A la précision de nos mesures, cette décroissance ne semble pas linéaire.

La concentration en impuretés n'étant pas rigoureusement identique d'un échantillon à l'autre, il semble *a priori* difficile d'étudier la variation de l'intensité en fonction de l'épaisseur à partir de préparations différentes. Nous avons alors fait varier l'orientation de chaque échantillon par rapport à la direction du faisceau d'électrons incidents, ce qui revient à faire varier l'épaisseur d'un même échantillon dans la direction du faisceau. Le volume émissif était maintenu constant. Pour une énergie et un débit constants, l'intensité I apparaît alors comme une fonction linéairement croissante de l'épaisseur.

Soit $N(x)$ le nombre de photons de fréquence ν émis par centimètre cube et par seconde à la profondeur x, l'intensité émise par un échantillon de section unité et d'épaisseur l s'écrit, en négligeant la réabsorption :

$$I \propto h\nu \int_0^l N(x)\, dx,$$

$N(x)$ est proportionnel au nombre $n(x)$ de paires électron-trou créées par centimètre cube et par seconde, si l'on peut négliger leur diffusion. Soit E_p l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou

$$n(x) = -\frac{1}{E_p}\frac{dW(x)}{dx}, \qquad \text{où} \quad \frac{dW(x)}{dx} = -N\frac{dE}{dx},$$

N étant le nombre d'électrons du faisceau; $-dE/dx$, la perte d'énergie moyenne d'un électron du faisceau électronique par unité d'épaisseur dans l'échantillon.

Mais compte tenu des énergies en jeu et des épaisseurs utilisées, nous pouvons considérer en première approximation que $-dE/dx$ est peu différente de la perte d'énergie moyenne par unité de parcours $-dE/dX$ [11]. Ceci revient à supposer le trajet des électrons rectiligne et dans la direction d'incidence.

D'autre part, nous avons vérifié que pour une énergie supérieure à 50 keV et des épaisseurs inférieures à 15 μ, la perte d'énergie ΔE évaluée

à l'aide de la relation empirique de Katz et Penfold est, en première approximation :

$$\frac{\Delta E}{l} \cong \frac{dE}{dx} \cong \text{Cte}.$$

Nous pouvons donc écrire :

$$I \propto N \int_0^l \frac{dE}{dx}\, dx \cong N\, \Delta E.$$

L'étude de la variation de I, corrigée pour la réabsorption dans l'échantillon, en fonction de ΔE montre qu'à une perte ΔE correspond une intensité I, quel que soit le paramètre qui modifie ΔE. Cette variation n'est pas rigoureusement linéaire, I croît moins vite que ΔE aux grandes valeurs de ΔE (*fig.* 1 D). Mais on peut envisager que le phénomène étudié soit perturbé par des effets de surface ou des modifications des propriétés optiques dues à l'échauffement local pendant l'irradiation.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) GY GERGELY, *Acta Physica Hung.*, 12, 1960, p. 221.
(2) F. BOMBRE et F. GANS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4004.
(3) G. F. GARLICK, *Proc. I. R. E.*, 43, 1955, p. 1907.
(4) F. DAVOINE et R. GAUTHIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1403.
(5) A. BRILL et H. A. KLASENS, *Phillips Res. Rep.*, 1952, p. 401.
(6) H. ROULET, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1964.
(7) G. HITIER, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1965.
(8) Le tube à électrons susceptible de fonctionner jusqu'à 250 keV sous des puissances élevées a été conçu et réalisé au laboratoire sous la direction de Y. Cauchois et H. Hulubei.
(9) H. PAYEN DE LA GARANDERIE, *Ann. Phys.*, 9, 1964, p. 649.
(10) L. KATZ et S. PENFOLD, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952.
(11) Y. CAUCHOIS et Y. HENO, *Introduction à l'emploi de rayonnements en Chimie physique. I. Cheminement des particules chargées*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

LUMINESCENCE. — *Influence de la température sur la phase des émissions de divers sulfures de zinc sous excitation ultraviolette modulée en amplitude à 100 Hz.* Note (*) de Mme **Nicole Cauvin** et M. **Jean-Pierre Leroux**, présentée par M. Jean Lecomte.

La phase ψ des émissions est étudiée en fonction de la température T. Pour un sulfure donné et à chaque pic des courbes de thermoluminescence correspond, en général, un maximum des courbes $\psi(T)$. En utilisant des résultats antérieurs, on peut envisager une évaluation des probabilités de transition électroniques.

Soumettons un sulfure de zinc activé à une excitation du proche ultraviolet dont l'intensité est modulée en amplitude à une fréquence fixe N. L'émission $L(t)$ qui en résulte peut être caractérisée par son taux de modulation P,

$$P = \frac{\text{Valeur efficace de la composante alternative de } L(t)}{\text{Valeur moyenne de } L(t)}$$

et par son déphasage ψ, par rapport au rayonnement excitateur. P et ψ dépendent de la température T [(1) à (6)].

Soient, $I(t) = I_0 + a I_0 \cos \omega t$, l'intensité d'excitation U. V. au temps t ($\omega = 2\pi N$, $a \leq 1$, $P_{uv} = a/\sqrt{2}$) et α, β, p, les probabilités de transitions radiatives, de capture des électrons de conductibilité par les pièges, de sortie des électrons des pièges, respectivement.

On sait que $p(T) = s \exp(-E/kT)$ (7), k étant la constante de Boltzmann, E la profondeur du piège, s un coefficient homogène à l'inverse d'un temps.

Pour une substance excitée dans les centres et possédant une seule profondeur de piège, on obtient [(2), (5), (6)] avec une cinétique du premier ordre :

$$P[p(T)] = \frac{\alpha P_{uv}}{\sqrt{\left(\omega + \frac{p\beta\omega}{p^2+\omega^2}\right)^2 + \left(\alpha + \omega^2 \frac{\beta}{p^2+\omega^2}\right)^2}},$$

$$\operatorname{tg}\psi[p(T)] = \omega \frac{p^2 + \beta p + \omega^2}{\alpha p^2 + (\alpha+\beta)\omega^2}.$$

Les courbes $P[p(T)]$ et $\operatorname{tg}\psi[p(T)]$ présentent respectivement un minimum et un maximum pour des valeurs $p_m(T_m)$ et $p_M(T_M)$ telles que

$$2\alpha + \beta + p_m - \frac{\omega^2}{p_m} = 0 \tag{1}$$

et

$$\alpha\left(\frac{p_M^2}{\omega^2} - 1\right) - \beta - 2p_M = 0. \tag{2}$$

De plus, les températures T_m et T_M sont reliées à la température T^* du pic de thermoluminescence correspondant, par les relations

$$\frac{T^*}{T_m} = k K' \log_e \frac{s}{p_m} \tag{3}$$

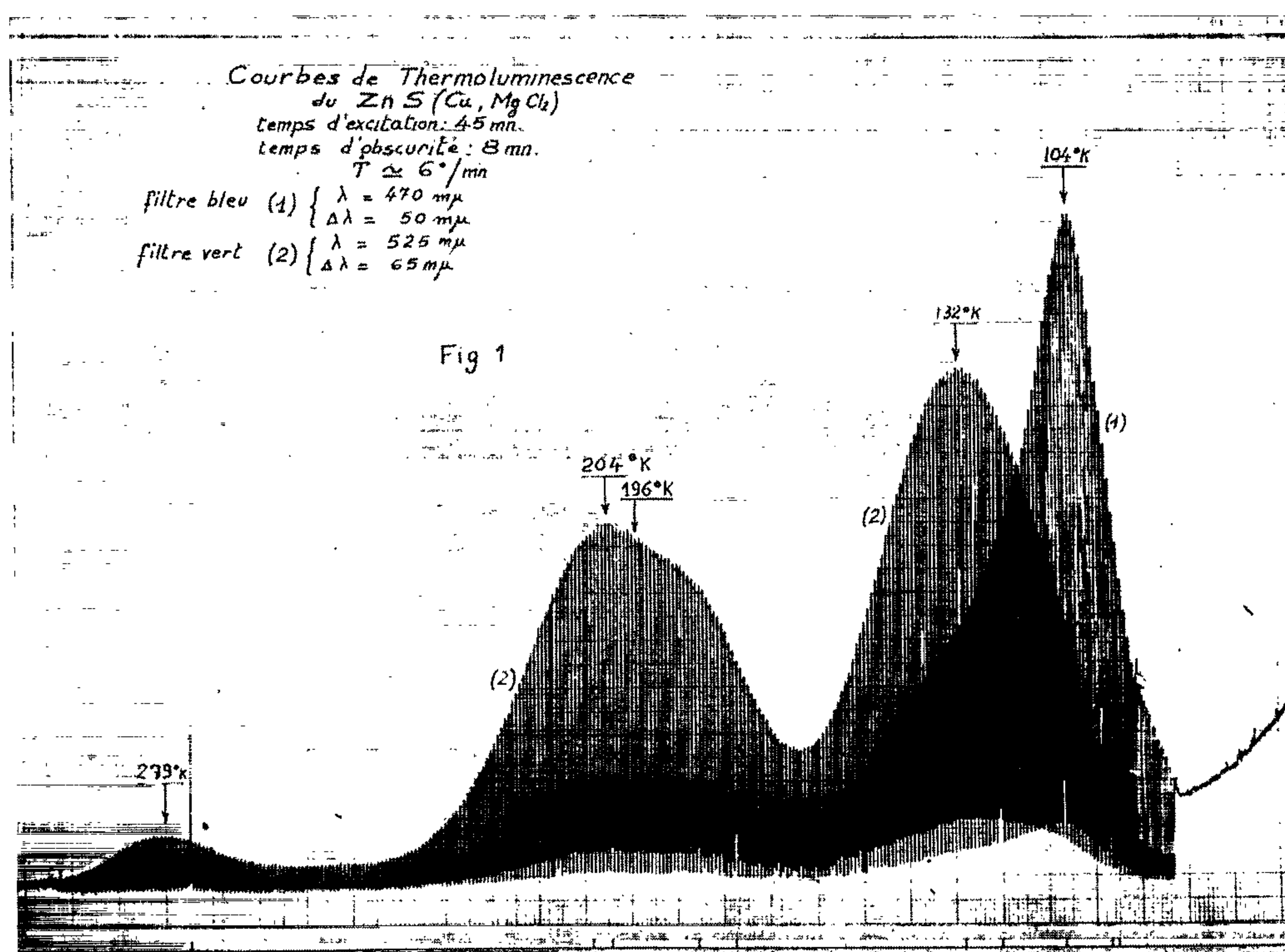
et

$$\frac{T^*}{T_M} = k K' \log_e \frac{s}{p_M}, \tag{4}$$

dans lesquelles K' est le dénominateur de la formule de G et D. Curie ([8]) simplifiée :

$$E_{(eV)} = \frac{T^*\,(^\circ K)}{K'\left(\frac{\dot{T}}{s}\right)} \qquad (\dot{T}\text{, vitesse de chauffe})\ (^6).$$

Pour un phosphore donné, l'expérience montre, en général [([2]), ([3]), ([5])], qu'à chaque pic des courbes de thermoluminescence, on peut associer un minimum pour les courbes P(T) et que le rapport T^*/T_m est égal à 0,71 à 4 % près.



Nous avons repris une étude similaire sur le déphasage. La source d'excitation est une lampe à vapeur de mercure haute pression munie d'un épais verre de Wood; elle émet principalement un rayonnement du proche ultraviolet modulé à 100 Hz, de composante alternative pratiquement sinusoïdale ($P_{uv} = 0{,}62$).

La substance est étudiée sous forme de revêtements minces (5 à 15 mg de poudre par centimètre carré). Deux photomultiplicateurs R. C. A. 1 P 21 reçoivent l'un l'émission de luminescence filtrée, l'autre le rayonnement ultraviolet recueilli par diffusion sur le revêtement lui-même. Les signaux obtenus ont une composante alternative sensiblement sinusoïdale; ils alimentent directement les deux entrées d'un phasemètre.

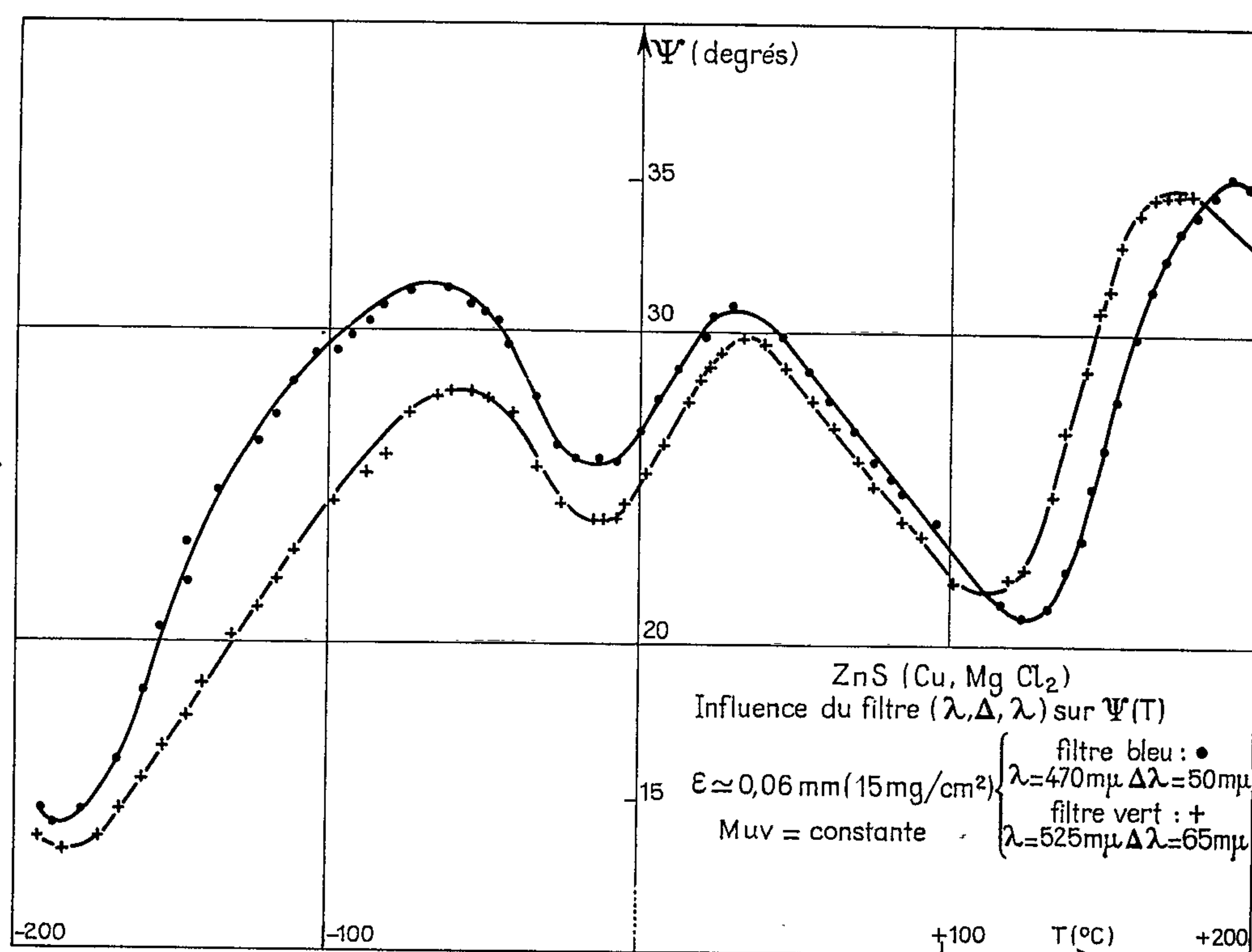


Fig. 2.

Pour un ZnS (Cu, $MgCl_2$) [(9), (11)], on a relevé simultanément deux courbes de thermoluminescence avec des verres colorés bleu et vert (*fig.* 1). Le déphasage ψ est fonction de T, mais il dépend aussi : de la bande passante (λ, $\Delta\lambda$) du filtre optique, de la valeur moyenne M_{uv} de l'intensité d'excitation (10), de l'épaisseur ε du revêtement. Entre — 195 et + 200°C (12), la figure 2 montre l'influence de (λ, $\Delta\lambda$). Les températures T_M sont indépendantes à $\pm 5°$ près de M_{uv} et ε.

En tout, trois sulfures ont été étudiés; le tableau suivant rassemble les résultats essentiels.

Les valeurs de T^*/T_M sont assez dispersées, cependant, pour des valeurs de E très voisines, il semble qu'un regroupement s'opère; par exemple, à $E = 0{,}25\ \text{eV} \pm 0{,}01$ correspondrait $T^*/T_M = 0{,}58$ à 3 ou 4 % près.

Substance.	Filtre (verre coloré).	T^* (°K).	T_M (°K).	$\frac{T^*}{T_M}$.	$E_{(eV)} = \frac{T^*}{500}$.
ZnS(Cu) (deux bandes d'émission : bleue et verte)............................	Vert	122	201	0,60	0,24
		208	333	0,62	0,42
		283	485	0,585	0,57
		328	–	––	0,67
	Bleu	131	221	0,59	0,26
		210	327	0,64	0,42
		282	523 (*)	0,54 (*)	0,56
ZnS(Ag) (une bande d'émission bleue) ...	Bleu	128	231	0,56	0,26
		210	329	0,64	0,42
ZnS(Cu, Mg Cl_2) (deux bandes d'émission : bleue et verte).......................	Vert	132	219	0,60	0,26
		204	307	0,66	0,41
		279	450	0,61	0,56
	Bleu	104	213	0,49	0,21
		196	309	0,63	0,39
		283	460	0,62	0,57

(*) Ces valeurs ne sont pas à prendre en considérations [*voir* à ce sujet (5) IV, 1].

En utilisant aussi la valeur expérimentale $T^*/T_m = 0{,}71$, les relations (1) à (4) permettraient de calculer α et β en fonction de s.

L'étude d'autres substances est en cours pour une éventuelle confirmation de ces premiers résultats.

(*) Séance du 27 septembre 1965.

(1) J. P. Leroux, *Thèse*, Paris, avril 1961.
(2) Mlle G. Brun, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, juin 1963.
(3) J. P. Leroux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1245.
(4) F. Le Saos, J. Toupin et P. Thureau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2285.
(5) G. Blanc et J. P. Leroux, *J. Phys.*, 26, 1965, p. 419.
(6) Mme N. Cauvin, *Diplôme d'Études supérieures*, Orsay, juin 1965.
(7) D. Curie, *Luminescence cristalline*, Dunod, Paris, 1960, p. 128 à 134.
(8) G. et D. Curie, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 199.
(9) J. Ceva et B. Lambert, *J. Phys.*, manuscrit déposé le 7 juillet 1965.
(10) M. P. Lord et A. L. G. Rees, *Proc. Phys. Soc. London*, 58, n° 327, 1946, p. 280.
(11) Ce sulfure provient du laboratoire de luminescence de M. le Professeur Mattler.
(12) L'étude de ce phosphore a été volontairement limitée à 200°C : en effet, à cette température, les défauts de linéarité de l'émission font apparaître des distorsions pour la composante alternative de nature à altérer notre mesure du déphasage.

(*Laboratoire de Mécanique et d'Énergétique générales, Département de Mécanique, Faculté des Sciences de Paris,* 61, *avenue du Président Wilson, Cachan, Seine.*)

RAYONS X. — *Diffusion centrale des rayons X par des systèmes dilués de particules. Détection de la présence des arêtes.* Note (*) de Mme **Denise Tchoubar-Vallat** et M. **Jacques Méring**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre qu'une distribution des longueurs des cordes $\varphi(l)$ telle que $\varphi(0) = 0$ ne peut caractériser que des particules aux formes arrondies, ou bien des particules aux arêtes très éloignées (aiguilles cylindriques ou plaquettes de grand diamètre). Dans le cas contraire (en présence des arêtes), $\varphi(0) > 0$. Les deux cas peuvent être distingués par la façon dont le produit $8\pi^2 S_0^3 I(S_0)$ rejoint l'asymptote de Porod, ce qui fournit un moyen, probablement sensible, pour reconnaître la présence ou l'absence d'arêtes vives.

Dans une Note précédente [1], nous avons exposé une méthode permettant de calculer la distribution $\varphi(l)$ des cordes l des particules, sur la base des données de diffusion centrale des rayons X par un système dilué. Nous avons montré que lorsque $\varphi(0) = 0$ l'asymptote horizontale de Porod est en même temps la valeur moyenne du produit $8\pi^2 S^3 I(S_0)$ [1] (cas d'une fente infinie).

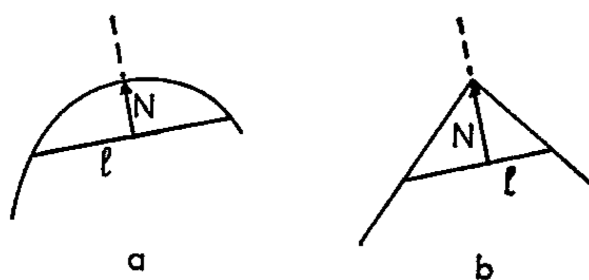


Fig. 1.

La condition $\varphi(0) = 0$ semble naturelle *a priori*. En fait, elle n'est valable qu'en *l'absence d'arêtes*. Une démonstration simplifiée peut être donnée sur des figures planes.

La distribution $\varphi(l)$ est proportionnelle à la valeur moyenne, pour l constant et pour toutes les orientations de la corde, du rapport $|dN/dl|$ (*fig.* 1 *a* et 1 *b*). On voit que ce rapport tend vers zéro avec l dans le cas d'une « particule » plane sans angle vif (*fig.* 1 *a*). Dans le cas d'une « particule » plane comportant des angles vifs (*fig.* 1 *b*), le rapport $|dN/dl|$ reste non nul pour l tendant vers zéro.

Ainsi $\varphi(0)$ est positif pour les figures planes comportant des angles vifs. Dans trois dimensions, $\varphi(0)$ doit être positif dans le cas des particules comportant des arêtes vives. Cet effet peut être illustré sur quelques formes simples. De la relation [1] :

$$[\gamma''(r)]_{r=l} = -\frac{2}{l}\delta(0) + \frac{1}{l}\varphi(l),$$

on conclut immédiatement que le cas $\varphi(0) > 0$ est celui où le développement de $\gamma(r)$ au voisinage de l'origine, en puissances croissantes de r, comprend

un terme en r^2. Nous donnons quelques exemples de ce développement.

a. Parallélépipède rectangle d'arêtes A, B, C :

$$\gamma(r)=\frac{1}{ABC}(A-|x|)(B-|y|)(C-|z|)$$
$$=1-\left(\frac{\overline{x}}{A}+\frac{\overline{y}}{B}+\frac{\overline{z}}{C}\right)+\left(\frac{\overline{xy}}{AB}+\frac{\overline{yz}}{BC}+\frac{\overline{zx}}{AC}\right)-\frac{\overline{xyz}}{ABC},$$

où x, y, z sont les projections respectives du rayon vecteur r sur les arêtes A, B, C.

En nous limitant au domaine de r inférieur à la plus petite des trois arêtes, nous pouvons écrire : $\overline{x}=\overline{y}=\overline{z}$ et $\overline{xy}=\overline{yz}=\overline{zx}$. En calculant les trois valeurs moyennes : $\overline{x}$, $\overline{xy}$, $\overline{xyz}$, nous obtenons finalement

$$(1)\qquad \gamma(r)=1-\frac{r}{2}\left(\frac{1}{A}+\frac{1}{B}+\frac{1}{C}\right)+\frac{2r^2}{3\pi}\left(\frac{1}{AB}+\frac{1}{BC}+\frac{1}{CA}\right)-\frac{r^3}{4\pi}\frac{1}{ABC}.$$

b. Cylindre de hauteur h et de rayon R :

$$\gamma(r)=1-\overline{z}\frac{1}{h}-\overline{\frac{r_0}{\pi R^2}\sqrt{R^2-\frac{r_0^2}{4}}}$$
$$+\overline{\frac{r_0 z}{\pi R^2 h}\sqrt{R^2-\frac{r_0^2}{4}}}-\overline{\frac{2}{\pi}\operatorname{Arc\,sin}\left(\frac{r_0}{2R}\right)}+\overline{\frac{2z}{\pi h}\operatorname{Arc\,sin}\left(\frac{r_0}{2R}\right)},$$

où r_0 est la projection du vecteur r sur la base du cylindre ; z est sa projection sur l'axe du cylindre.

En nous limitant au domaine des valeurs de r inférieur à h et à 2 R, et en développant en série le radical et l'arc sinus, nous obtenons

$$\gamma(r)=1-\overline{z}\frac{1}{h}-\left(\frac{2}{\pi R}\right)\overline{r_0}+\frac{2}{\pi R h}\overline{r_0 z}+\frac{1}{12\pi R^3}\overline{r_0^3}+\ldots.$$

Le calcul des valeurs moyennes $\overline{r_0}$, $\overline{z}$, $\overline{r_0 z}$ et $\overline{r_0^3}$ conduit finalement à l'équation

$$(2)\qquad \gamma(r)=1-\frac{r}{2}\left(\frac{1}{h}+\frac{1}{R}\right)+\frac{2}{3\pi R h}r^2+\frac{1}{64 R^3}r^3+\ldots.$$

c. Sphère de rayon R. — Ce cas est bien connu,

$$(3)\qquad \gamma(r)=1-\frac{3}{4}\frac{r}{2}+\frac{r^3}{16R^3}.$$

Dans les expressions (1), (2) et (3) les termes en r sont identiques à ceux donnés par P. Mittelbach et G. Porod (2). Le terme en r^2 est absent dans le cas de la sphère, alors qu'il est introduit par des arêtes rectilignes ou curvilignes dans les développements (1) et (2). Le terme en r^2 disparaît lorsque les arêtes sont rejetées à l'infini :

Dans le cas d'une particule plate [B et C $\to\infty$ dans (1) ou R $\to\infty$ dans (2)].

Dans le cas d'un bâtonnet cylindrique très long [$h \to \infty$ dans (2)].

En résumé : les exemples des parallélépipèdes rectangles et des cylindres sont ceux pour lesquels $\varphi(o) > o$ et où, par conséquent, l'asymptote de Porod n'est pas la valeur moyenne du produit $8\pi^2 S_0^3 I(S_0)$. Dans le cas où cette asymptote est la valeur moyenne de ce produit, on peut affirmer : soit que les particules sont de forme arrondie, soit que les arêtes sont

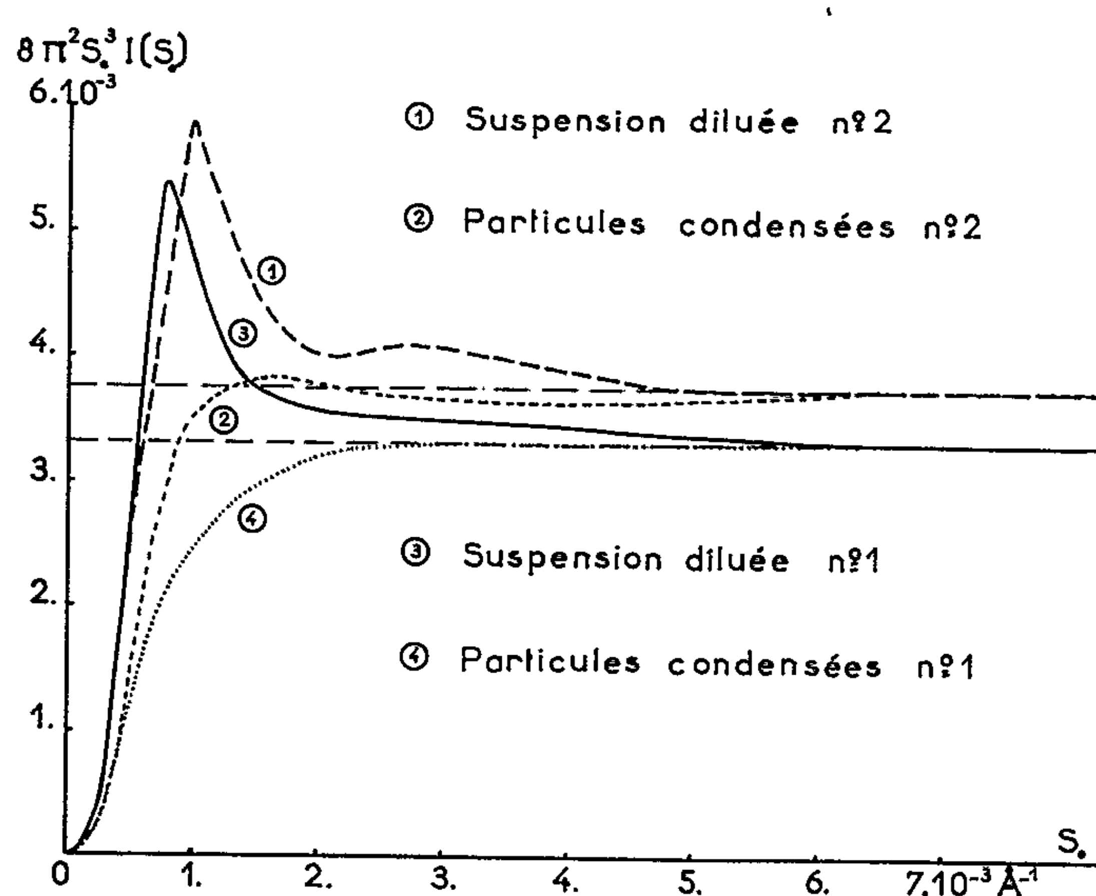


Fig. 2.

rejetées à l'infini. Les courbes produites dans la Note précédente ([1]) correspondent à ce cas et le microscope électronique montre qu'il s'agit de particules de forme ellipsoïdale.

En condensant les deux suspensions par évaporation, on obtient des agrégats très concentrés en particules, où la phase diluée est constituée par les pores. Ces pores formés par des interstices entre les particules arrondies au contact, présentent nécessairement des arêtes aiguës (pores en étoiles). L'intensité diffusée par ces pores, conduit à un produit $8\pi^2 S_0^3 I(S_0)$ qui n'admet plus l'asymptote de Porod pour moyenne. L'effet est illustré par les courbes de la figure 2, où l'effet de $\varphi(o) = o$ pour les particules diluées, disparaît lorsque la diffusion centrale est produite par les interstices entre les mêmes particules agglomérées.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 261, 1965, p.

([2]) *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 202-1, 1965, p. 40.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Fonction d'excitation de la réaction nucléaire* (d, $2n$) *sur le thorium* 232 *entre* 10 *et* 22 MeV. Note (*) de Mlle **Monique Lagarde** et M. **Gabriel Simonoff**, présentée par M. Francis Perrin.

Le ^{232}Pa produit est identifié à l'aide de son descendant ^{232}U. Celui-ci est extrait chimiquement en présence de ^{233}U comme traceur. Les sections efficaces mesurées sont en bon accord avec celles des réactions (d, $2n$) étudiées sur d'autres éléments lourds compte tenu des rapports de probabilités d'évaporation et de fission (Γ_n/Γ_f).

Au cours de réactions nucléaires entre noyaux complexes, il a été observé une dissociation des projectiles lorsque ceux-ci étaient constitués par des noyaux légers. Dans le cas des ions ^{6}Li, la dissociation conduit à la production de particules α et deutons (1). L'interaction de ces deutons avec le thorium 232 a été étudiée par Fleury et Simonoff (2). Pour tirer de cette étude des conclusions quantitatives valables, il devenait nécessaire de déterminer, de façon précise, les sections efficaces de la réaction ^{232}Th (d, $2n$) ^{232}Pa pour des deutons d'énergies bien définies. A cette fin, deux empilements d'une vingtaine de cibles de thorium entre 20 et 30 μ d'épaisseur ont été irradiées avec des deutons au synchrocyclotron de l'Institut de Physique nucléaire de Lyon.

La variation de l'énergie des deutons en fonction du parcours dans le thorium et l'aluminium entourant chaque cible a été calculée en utilisant les données de Williamson et Boujot (3). Dans celles-ci, le parcours des deutons est fourni pour le tantale, l'or, le plomb et l'uranium, ce qui nous a permis d'obtenir des résultats interpolés pour le thorium. L'isotope ^{232}Pa formé se désintègre complètement en uranium 232 par émission β^- avec une période de 1,3 jour. Ce dernier isotope, émetteur α, de période 74 ans est plus commode à étudier.

Quelques jours après l'irradiation, l'uranium est séparé des cibles de thorium. L'extraction de l'uranium se fait à partir d'une solution à pH 7 au moyen d'une solution M/10 d'hydroxy-8-quinoléine dans le chloroforme (4). Le rendement de l'opération, en moyenne de 80 %, est directement mesuré pour chaque cible traitée grâce à l'addition avant dissolution d'une quantité connue d'uranium 233. Cet isotope, de période $1,6.10^5$ ans, également émetteur α, joue ainsi le rôle de radio-indicateur. L'analyse des raies α de 5,32 MeV (68 %) et 5,26 MeV (32 %) pour ^{232}U et de 4,82 MeV (84 %) et 4,77 MeV (15 %) pour ^{233}U se fait à l'aide d'une chambre d'ionisation à impulsions électroniques et d'un sélecteur d'amplitude à 400 canaux.

Sections efficaces. — Les sections efficaces absolues ont été déterminées en plaçant plusieurs feuilles d'aluminium de 20 μ d'épaisseur de place en place dans l'empilement de cibles. Les valeurs des sections efficaces de la réaction ^{27}Al (d, αp)^{24}Na dans notre domaine d'énergie ont été prises dans le travail de Batzel et coll. (5).

La mesure de l'intensité du rayonnement γ d'énergie 2,75 MeV émis par le sodium 24 formé dans les moniteurs permet de calculer le flux des deutons parvenu sur les cibles. Celui-ci est reproductible à 3 % près par les divers moniteurs. Si l'on tient compte de plus des erreurs sur le rendement de séparation, le bruit de fond et les fluctuations statistiques lors de la détection, nos résultats sont obtenus à ± 10 % près.

Les valeurs des sections efficaces de la réaction ^{322}Th $(d, 2n)$ ^{232}Pa à diverses énergies sont données dans le tableau :

Énergie (MeV).	σ (mb).	Énergie (MeV).	σ (mb).
10,3	60 ± 6	16,4	71 ± 7
11,4	94 ± 10	17,1	64 ± 6
11,7	97 ± 10	17,2	62 ± 6
12,4	107 ± 11	17,8	62 ± 6
12,7	110 ± 11	17,9	61 ± 6
13,7	100 ± 10	18,6	67 ± 7
13,8	93 ± 10	18,7	68 ± 7
14,6	87 ± 9	19,6	83 ± 8
14,8	83 ± 8	20,3	100 ± 10
15,6	72 ± 7	21,0	112 ± 11
16,0	69 ± 7	21,7	109 ± 11
		22,3	103 ± 10

Discussion. — Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment sur ^{209}Bi ([6]), ^{235}U et ^{238}U ([7]) si l'on utilise les rapports de probabilités d'évaporation et de fission (Γ_n/Γ_f) estimés d'après les valeurs de Vandenbosch et Huizenga ([8]).

Les sections efficaces données présentent deux maximums comme dans le cas de l'interaction des deutons provenant de la dissociation de ^{6}Li ([2]).

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) R. Ollerhead, C. Chasman et D. A. Bromley, *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. B 74.

([2]) A. Fleury et G. N. Simonoff, *Phys. Lett.*, 14, 1965, p. 44.

([3]) C. Williamson et J. P. Boujot, Rapport C. E. A. n° 2189, 1962.

([4]) A. Fleury et G. Simonoff, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([5]) R. E. Batzel, N. W. T. Crane et G. D. O'Kelley, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 939.

([6]) W. J. Ramler, J. Wing, D. J. Henderson et J. R. Huizenga, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 154.

([7]) J. Wing, W. J. Ramler, A. L. Harkness et J. R. Huizenga, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 163.

([8]) *Comptes rendus de la seconde Conférence internationale sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique*, Genève, P/688, 15, 1958, p. 284.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Étude des niveaux excités du bismuth* 211. Note (*) de Mme **Chantal Briançon**, MM. **Roger Foucher** et **Jean-Marie Huc**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude, à l'aide de spectromètres à scintillations et de spectromètres magnétiques semi-circulaires, de la désexcitation des niveaux du ^{211}Bi.

La désintégration du ^{211}Pb (36,1 mn) par émission β^- conduit aux niveaux du ^{211}Bi qui possède 1 proton et 2 neutrons en dehors des couches fermées. L'étude des états excités du ^{211}Bi est d'un intérêt très actuel; en effet, ils peuvent vraisemblablement être décrits comme des états d'une seule ou de trois quasi particules en dehors des couches fermées. Les schémas les plus récents proposés par S. E. Vandenbosch et coll. (1) d'une part et M. Giannini et coll. (2) d'autre part, présentent de grandes différences, même dans le nombre des niveaux. Il nous est donc apparu intéressant de reprendre cette étude à l'aide de différentes techniques : spectre γ direct, spectre des électrons de conversion, spectres de « coïncidences-sommes ».

Nous disposions, d'une part d'un dépôt d'actinium 227 en équilibre avec ses descendants. Nous collectionnons l'émanation du radium 223 sur une électrode en or, servant de support de source, portée à un potentiel de — 1200 V par rapport au dépôt. Nous avons utilisé, d'autre part, des sources de ^{227}Ac préparées par G. Bastin-Scoffier, Chin-Fan Leang, R. J. Walen, et qui ont été employées pour les travaux (3) et (4).

Spectre γ direct. — Nous avons relevé différents spectres directs en utilisant alternativement deux scintillateurs NaI(Tl) de 1,75″ × 2″, le premier adapté à un photomultiplicateur E. M. I. 9514A, le second intégré à un phototube 153 AVP. Le tableau I donne l'énergie et l'intensité relative des raies qui apparaissent dans le spectre direct (on sait qu'une transition de 350 keV existe dans la désintégration du ^{211}Bi et que la transition de 898 keV est due à la désintégration du ^{207}Tl).

Tableau I (*).

E (keV).	I.	E (keV).	I.	E (keV).	I.
350 ± 2....	100	763 ± 5...	5,1 ± 0,6	1105 ± 3...	1,00 ± 0,10
405 ± 2....	25,2 ± 3,8	830 ± 3...	26,1 ± 1,8	1195 ± 8...	0,10 ± 0,05
425 ± 2....	15,7 ± 2,4	898 ± 5...	2,3 ± 0,2	1275 ± 10...	0,04
700 ± 3....	3,9 ± 0,4	1020 ± 5...	0,16 ± 0,04		

(*) Ces résultats, ainsi que ceux obtenus par la méthode des « coïncidences-sommes » ont déjà été publiés dans la thèse de J. M. Huc (5).

Spectre des électrons de conversion interne. — Nous avons utilisé pour cette étude des spectrographes magnétiques semi-circulaires à détection photographique, ayant des inductions magnétiques de 60, 130 et 380 gauss. Le tableau II donne les raies d'électrons observées avec leur énergie et leur attribution.

TABLEAU II.

E (keV).	Attribution.	E (keV).	Attribution.	E (keV).	Attribution.
49,17.....	L_I 65,56	336,5......	K 427,0	401,0......	$M_{I,II}$ 405,0
49,86.....	L_{II} 65,57	338,3......	L_{III} 350,9	410,7......	L_I 427,1
61,60.....	M_I 65,60	347,3......	$M_{I,II}$ 351,0	411,5......	L_{II} 427,2
64,60.....	N_I 65,54	350,3......	$N_{I,II}$ 351,1	613,5......	K 704,0
265,5......	K 351,0	388,5......	L_I 404,9	675,9......	K 766,2
314,3......	K 404,8	389,1......	L_{II} 404,8	741,2......	K 831,7
335,7......	L_I 351,0	391,5......	L_{III} 404,9	815,5......	$L_{I,II}$ 831,9

Nous avons pu ainsi déterminer à partir des rapports de conversion dans les sous-couches L la nature des transitions de 65,56, 404,8 et 427,0 keV. Le tableau III donne la valeur des rapports L_I/L_{II} mesurés pour ces transitions, ainsi que les valeurs théoriques de Rose, d'où les multipolarités.

TABLEAU III.

E (keV).	$\frac{L_I}{L_{II}}$ exp.	Coefficients théoriques de Rose $\left(\frac{L_I}{L_{II}}\right)$. M_1.	E_2.	Nature de la transition.
65,56..............	6,8	9,30	0,026	M_1 100 % ; $E_2 \leq$ 2 »
404,8..............	2,1	9,30	0,78	$M_1 =$ 30 » ; $E_2 =$ 70 »
427,0..............	5,0	9,30	0,84	$M_1 =$ 69 » ; $E_2 =$ 31 »

Nous en déduisons les coefficients de conversion α_K pour les transitions de 404,8 et 427,0 keV :

$\alpha_K(404{,}8\text{ keV}) = 0{,}076$;

$\alpha_K(427{,}0\text{ keV}) = 0{,}11$.

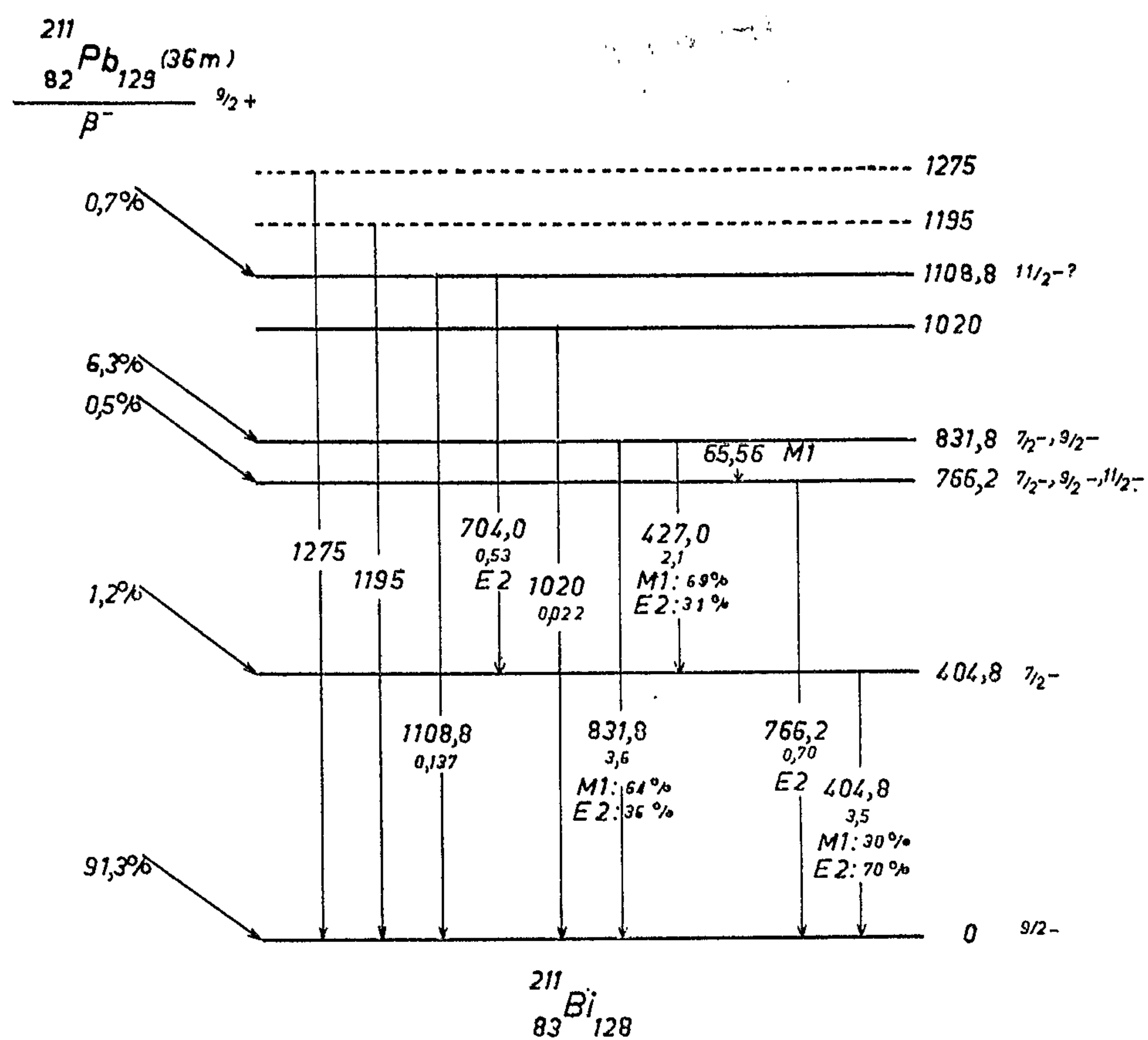
Des rapports des intensités de raies de conversion dans la couche K des transitions de 704,0, 766,2 et 831,8 keV à l'intensité de la raie de conversion K de la transition de 404,8 keV nous avons pu déduire, connaissant d'autre part les rapports d'intensités γ, les coefficients de conversion K pour ces transitions, d'où leur multipolarité :

$\alpha_K(831{,}8\text{ keV}) = 0{,}019$ $\begin{cases} M_1 = 64\ \% \\ E_2 = 36\ » \end{cases}$

$\alpha_K(766{,}2\text{ keV}) = 0{,}0096$, $E_2 = 100$ »

$\alpha_K(704{,}0\text{ keV}) \simeq 0{,}012$, $E_2\ (+ M_1\ ?)$

Spectres de « coïncidences-sommes ». — Le principe de cette méthode est décrit par A. M. Hoogenboom dans la référence (⁶). Nous avons pu en déduire la façon dont les niveaux de 1108,8, 1020 et 831,8 keV se



désexcitent, ainsi que les rapports d'embranchement pour la désexcitation des niveaux de 1108,8 et 831,8 keV :

$$\frac{\text{Transition }(1108,8\text{ keV})}{\text{Cascade }(704,0 - 404,8\text{ keV})} = 0,24 \pm 0,04,$$

$$\frac{\text{Transition }(831,8\text{ keV})}{\text{Cascade }(427,0 - 404,8\text{ keV})} = 1,63 \pm 0,26.$$

Discussion des résultats. — De nos différents résultats nous déduisons le schéma de niveaux (IV).

La faible probabilité de transition partielle M_1 du niveau de 404,8 keV suggère une différence $\Delta l = 2$ entre ce niveau et le niveau fondamental qui seraient bien tous les deux essentiellement les niveaux $f_{7/2}$ et $h_{9/2}$

du modèle des couches. La proportion importante de rayonnement quadrupolaire électrique E_2 qu'on trouve dans la plupart des transitions γ peut être interprétée comme étant due à un couplage entre particules et cœur déjà important dans ce noyau.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) S. E. Vandenbosch, C. V. K. Baba, P. R. Christensen, O. B. Nielsen et H. Nordby, *Nucl. Phys.*, 41, 1963, p. 482.

(2) M. Giannini, D. Prosperi et S. Sciuti, *Il Nuovo Cimento*, série X, 25, 1962, p. 1227.

(3) G. Bastin-Scoffier, Chin Fan Leang et R. J. Walen, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6397.

(4) Ch. Briançon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5764.

(5) J. M. Huc, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1964.

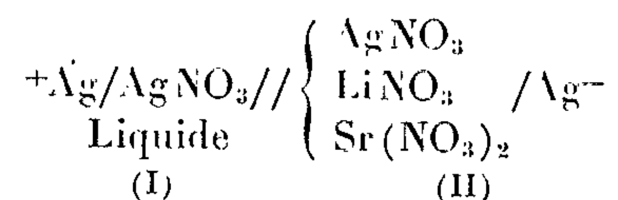
(6) A. M. Hoogenboom, *Nucl. Instr. and Meth.*, 3, 1958, p. 57.

*(Centre de Spectrométrie nucléaire
et de Spectrométrie de Masse du C. N. R. S.,
Laboratoire Joliot-Curie de la Faculté des Sciences,
avenue Georges Clemenceau, Orsay, Seine-et-Oise.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique de solutions de nitrate d'argent, nitrate de lithium et nitrate de strontium en fusion.* Note (*) de M. **Jacky Guion**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par des mesures de forces électromotrices sur des cellules de concentration avec transfert, nous montrons que les solutions nitrate d'argent-nitrate de lithium-nitrate de strontium, ont un comportement de solutions régulières, dans une zone de concentration faible en nitrate de strontium.

Nous déterminons les facteurs d'activité du nitrate d'argent par des mesures de f. é. m. sur des cellules du type



Nous avons opéré dans le domaine de température 280-400°C, en faisant décroître la température, de façon à éviter toute décomposition notable

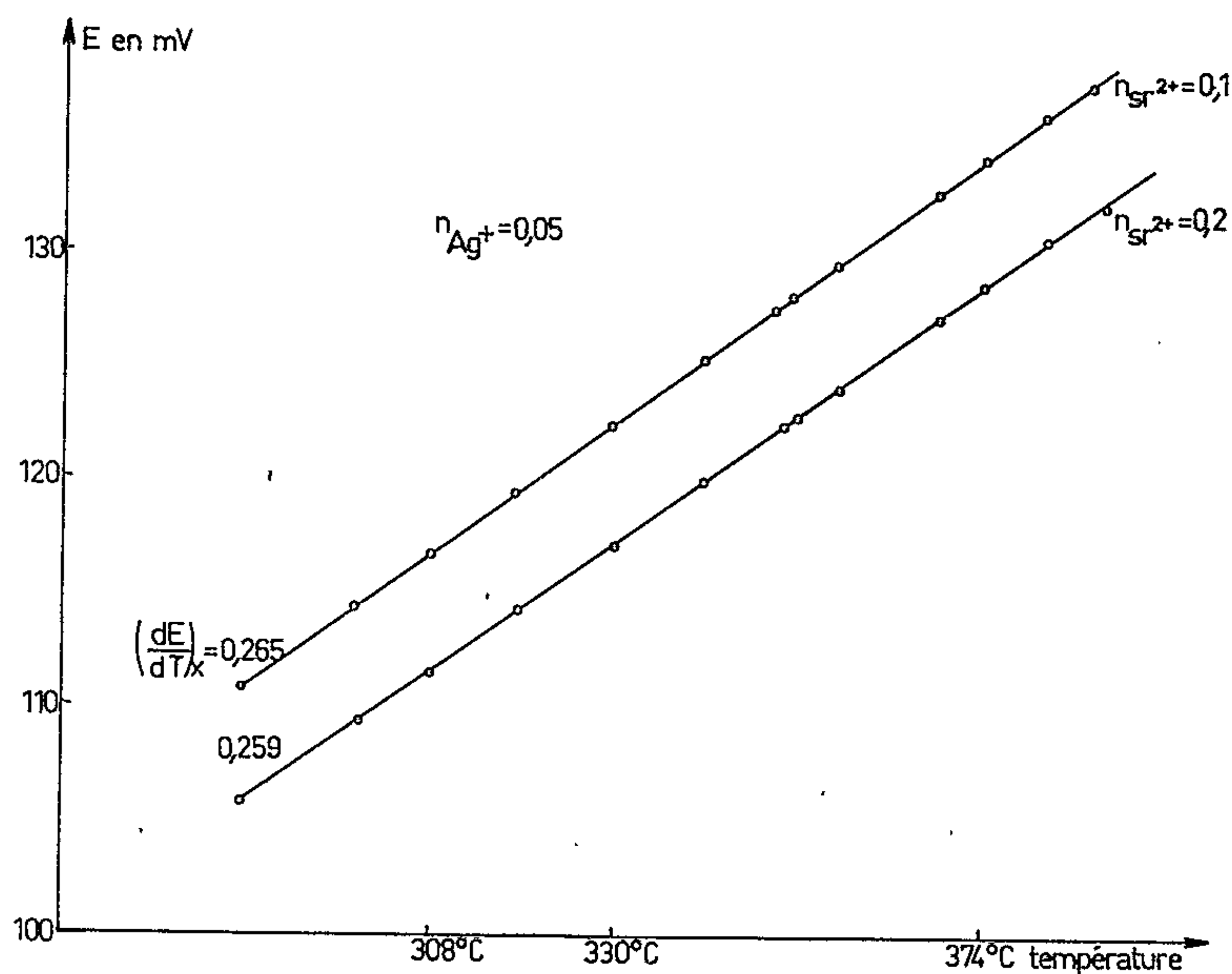


Fig. 1.

du nitrate d'argent. La cellule de mesure a été décrite par ailleurs ([1]), de même que les conditions opératoires relatives à la préparation d'un essai.

Nous effectuons chaque mesure en nous assurant que nous sommes bien dans les conditions d'équilibre thermodynamique approché, compte tenu des processus de migration des ions par l'intermédiaire du pont de jonction. Nous pouvons exprimer la f. é. m. d'une telle cellule, en négligeant le potentiel de jonction, en première approximation, par

$$E_{exp} = -\frac{RT}{F}\,\mathrm{Log}\,a_{II}^{(AgNO_3)}.$$

Pour une solution idéale, d'après la loi de Nernst, on aurait

$$E_{\text{idéal}} = -\frac{RT}{F}\,\text{Log}\,X_{II}^{(AgNO_3)}.$$

L'écart entre $E_{\text{idéal}}$ et E_{exp}, définit le coefficient d'activité γ_{AgNO_3}. Nous avons préféré ici exprimer les écarts à l'idéalité au moyen des fonctions d'excès, ceci nous permet une liaison plus facile avec les autres propriétés du mélange. Dans les solutions étudiées, nous avons considéré deux défi-

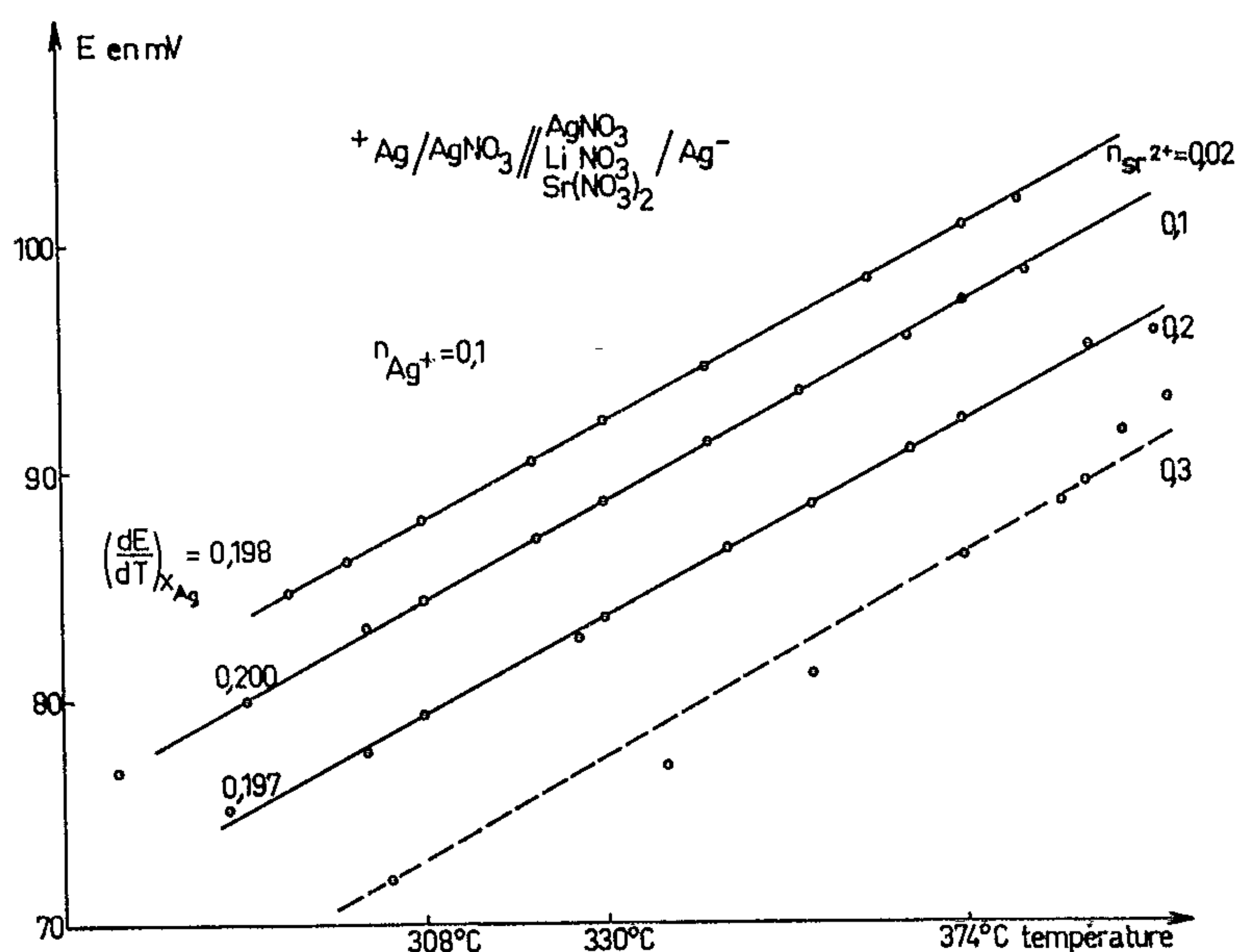


Fig. 2.

nitions de l'état idéal. La première se rapporte à l'hypothèse de Temkin ([2]), qui donne

$$X_{II}^{AgNO_3} = \frac{n_{Ag^+}}{n_{Ag^+} + n_{Sr^{2+}} + n_{Li^+}}.$$

La seconde hypothèse tient compte de la différence de charges entre les cations et l'on écrira d'après Forland ([3]) :

$$X_{II}'^{AgNO_3} = \frac{n_{Ag^+}}{n_{Ag^+} + n_{Li^+} + 2\,n_{Sr^{2+}}}.$$

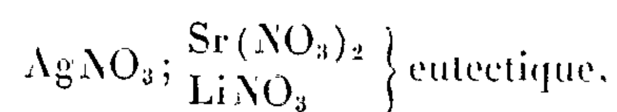
Nous obtenons donc à chaque fois deux valeurs différentes de $E_{\text{excès}}$:

$$E^E = E_{\text{exp}} - E_{\text{idéal}}.$$
$$E'^E = E_{\text{exp}} - E'_{\text{idéal}}.$$

Nos résultats expérimentaux sont rassemblés sur les figures 1, 2 et 3, qui représentent les courbes $E = f(t)$ pour des valeurs respectives de n_{Ag^+} de 0,05, 0,1 et 0,2. Pour chaque valeur de n_{Ag^+}, nous avons fait varier $n_{Sr^{2+}}$.

Nous avons observé pour des valeurs du rapport $X_{Sr^{2+}}$ égales à 0,2 une démixtion dans la phase liquide, avec apparition d'une phase

visqueuse que nous avions déjà observée dans l'étude des mélanges



$$AgNO_3;\ \left.\begin{matrix}Sr(NO_3)_2\\ LiNO_3\end{matrix}\right\}\text{eutectique},$$

n_{Ag^+} variant de 0,1 à 0,9 ([1]).

Nous avons indiqué de plus, sur les figures, la valeur correspondante des pentes des droites. Nous constatons que ces valeurs de $(dE/dT)_{x_{Ag^+}}$ sont en très bon accord avec les valeurs qu'on devrait observer, si les solutions étaient idéales. Ceci montre que la relation

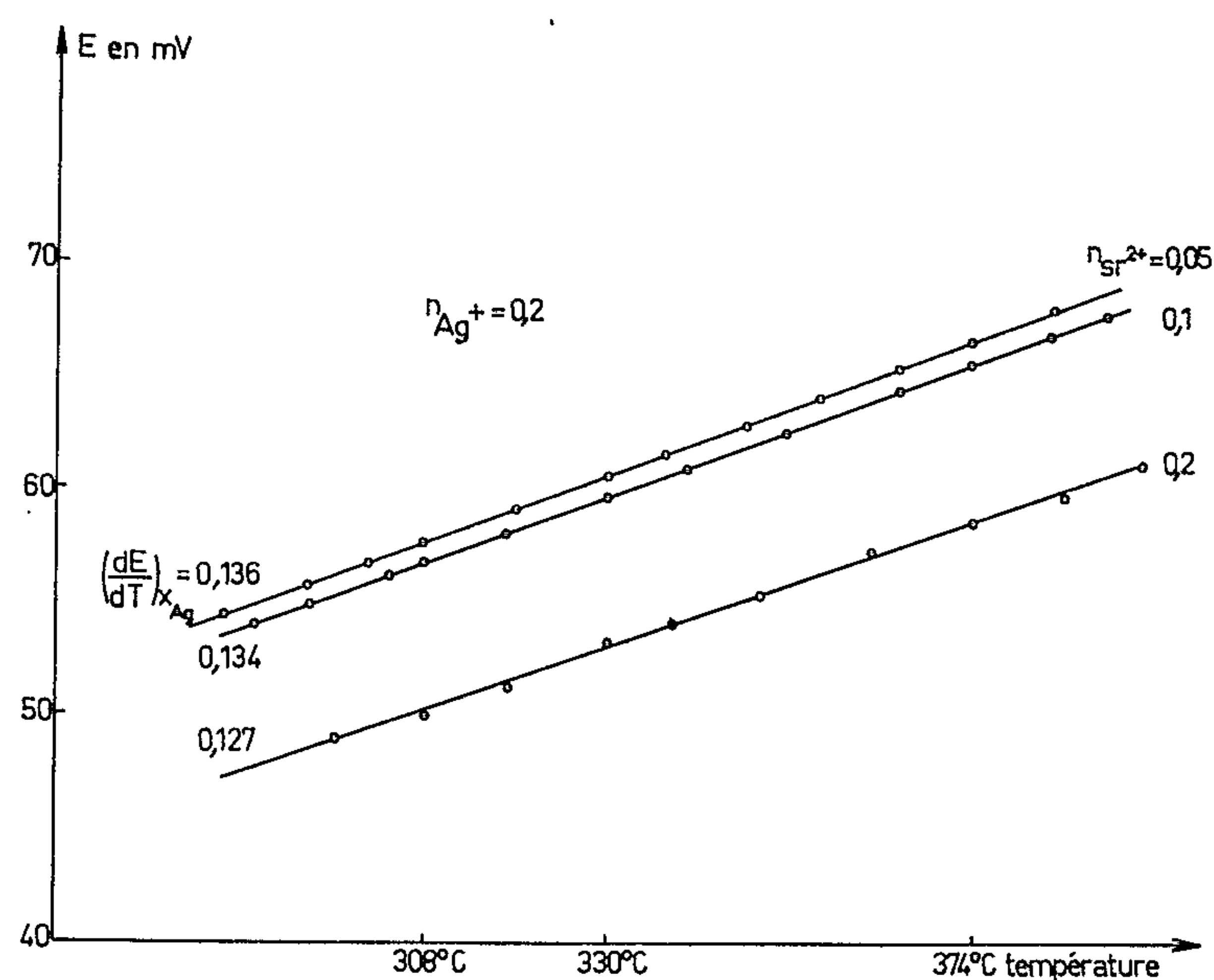


Fig. 3.

$$\left(\frac{dg^E}{dT}\right)_{x_{Ag^+}} = -S^E = 0$$

est vérifiée avec une précision remarquable, et permet de conclure que l'entropie de mélange de ces solutions est idéale. D'autre part, ceci signifie que les valeurs de E^E correspondantes, sont indépendantes de la température. Or si l'on rappelle que pour les fonctions partielles molaires d'excès, on peut écrire pour chaque constituant : $\mu^E = h^E - Ts^E$, les conclusions précédentes conduisent à la relation

$$E^E.F = (h^E_{AgNO_3})_{II}.$$

Cette relation permettrait une comparaison entre nos déterminations expérimentales, et des mesures calorimétriques comme nous avons pu le faire dans le cas des solutions nitrate d'argent-nitrate alcalin. Comme dans les solutions étudiées, ces données n'existent pas à notre connaissance dans la littérature, nous pouvons seulement conclure au caractère régulier de ces solutions, au sens de Hildebrand ([2]).

Il est remarquable de constater que la valeur de

$$W = \frac{E^E.F}{(1 - X_{Ag^+})^2}$$

est égale à la valeur trouvée W = 850 cal/mole ([6]), pour le système $AgNO_3$-$LiNO_3$ avec une précision de l'ordre de 5 %.

Le tableau I résume les principales valeurs obtenues, pour trois températures seulement :

TABLEAU I.

n_{Ag^+}.	$n_{Sr^{2+}}$.	X_{Ag^+}.	$E_{Idéal}$.	$E^E.F.$	X'_{Ag^+}.	$E'_{Idéal}$.	$E'^E.F.$
0,05	0,1	0,5	–		–	–	–
	374°C		166,7	749	0,04545	172,3	880
	330 »		155.3	759		160,3	874
	308 »		150	768		154,9	880
0,1	0,02	0,1	–		0,06153	–	–
	374°C		128,2	630		130,4	680
	330 »		119,6	635		121,8	680
	308 »		115.3	641		117,4	680
0,1	0,09274	0.10074	–	–	0,092141	–	–
	374°C		127,5	689		132,6	807
	330 »		119,1	699		123,8	807
	308 »		114,8	701		123,6	807
0,1	0,05	0,2			0,09524		
	374°C		89,6	530	–	92,4	595
	330 »		83,6	530		86,2	590
	308 »		80,6	530		83,1	588
0,2	0,1	0,2		–	0,181818		
	374°C		89,6	553	–	95,0	678
	330 »		83.6	551	–	88,5	664
	308 »		80,6	551		85,4	661

Nous pensons pouvoir ainsi relier les valeurs de $E'^E.F$ avec les valeurs qu'on peut obtenir théoriquement à partir d'un modèle géométrique simple, représentatif du pseudo-réseau liquide.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) J. GUION, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Strasbourg, juin 1964.

(2) TEMKIN, *Acta Phys. Chem.*, 20, 1954, p. 411-420.

(3) FORLAND, *Norges Tekniske Vitenskpsakadémi*, Séries 2, n° 4, 1957.

(4) M. BAKES, J. GUION et J. BRENET, *Propriétés thermodynamiques des mélanges nitrate d'argent-nitrates de métaux des groupes I et II*, Communications C. I. T. C. E., Londres, 1964.

(5) J. M. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 66.

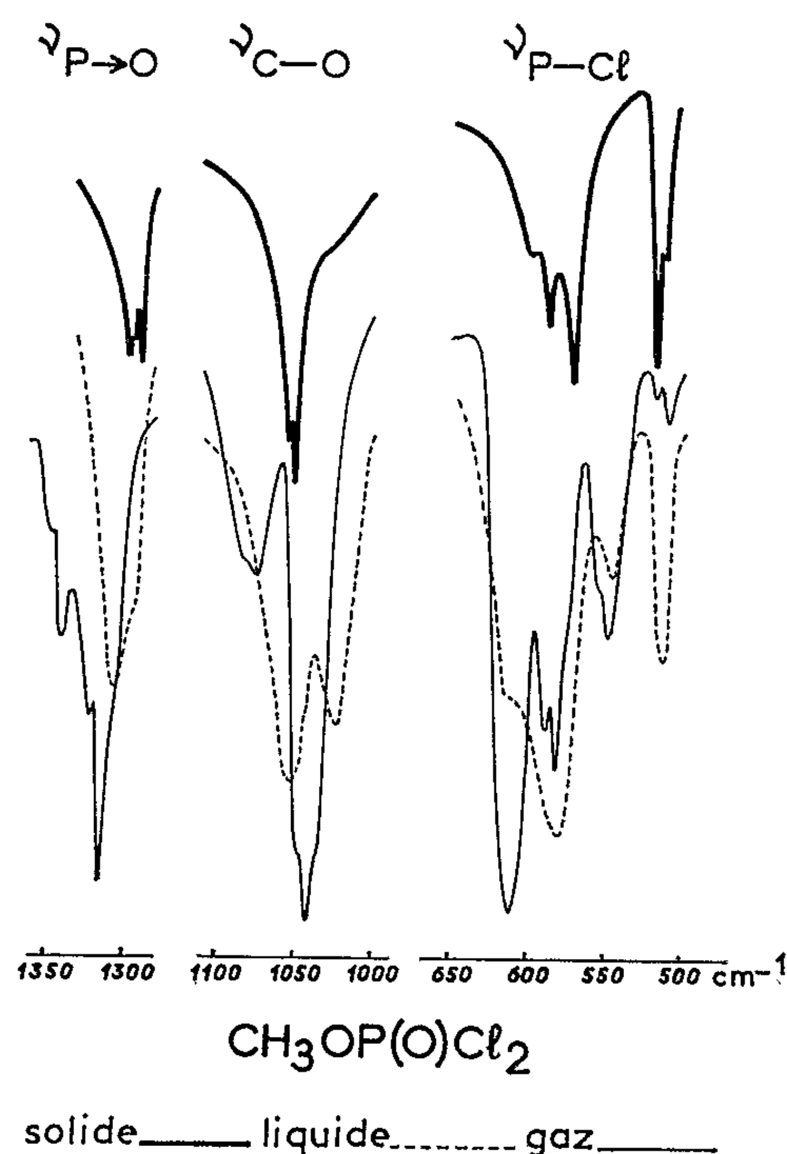
(6) M. BAKES et J. GUION, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1223.

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de fréquences infrarouges de quelques composés organophosphorés à basse température.* Note (*) de Mlle **Françoise Hérail**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude à 77°K sur Perkin-Elmer 125, de $(CH_3O)_3P(O)$, $(CH_3O)_3P(S)$ [6] $(CH_3O)_2P(Se)$, [6] $(CH_3O)_2P(S)CH_3$ [7], $CH_3OP(O)Cl_2$ [6]. La cristallisation fait apparaître une structure fine propre à l'état solide. La comparaison des spectres obtenus à l'état solide, liquide [3] et dans certains cas, à l'état gazeux permet de confirmer l'hypothèse de l'isomérie de rotation : la cristallisation bloque la rotation et supprime l'un des deux isomères.

1. Isomérie de rotation. — Nous avions observé précédemment [3], le dédoublement des fréquences $\nu_{P\to O}$, $\nu_{P\to S}$, $\nu_{P\to Se}$ de divers esters phosphoriques et phosphoniques à l'état liquide : La présente étude des mêmes



composés à l'état solide confirme, pour tous les cas étudiés, l'hypothèse de l'*isomérie de rotation;* nous observons la disparition de la bande attribuée à l'un des deux isomères (tableau et figure) et confirmons le résultat obtenu par Mortimer sur $(CH_3O)_3P(O)$ [5]. La forme la plus intense à l'état liquide persiste à l'état solide comme Mizushima [4] l'a constaté dans le cas d'autres isomères de rotation.

L'étude comparative en phase liquide, solide et gazeuse de $CH_3OP(O)Cl_2$ nous a permis également d'attribuer à l'isomérie de rotation le dédou-

blement d'autres fréquences. La bande $\nu_{\mathrm{C-O}}$ est dédoublée à l'état liquide ([3]); un dédoublement analogue des fréquences $\nu_{\mathrm{P-Cl}}$ (symétrique et antisymétrique) a déjà été signalé [([1]), ([2])]. Le tableau et la figure montrent, pour ces vibrations, que le passage à l'état solide entraîne la disparition d'une des composantes de ces doublets correspondant à l'isomère le moins polaire. Cette forme est, par contre, prépondérante en phase gazeuse.

La présente étude en phase gazeuse de $(CH_3O)_3P(O)$ confirme les résultats obtenus pour les états liquide et solide ([3]); les bandes $\nu_{s\,\mathrm{P-O}}$ et $\nu_{\mathrm{P\to O}}$ de plus basse fréquence sont les moins intenses pour la phase liquide

		$(CH_3O)_3P(O)$.			$(CH_3O)_3P(S)$.		$(CH_3O)_3P(Se)$.		$(CH_3O)_2P(S)CH_3$.		$CH_3OP(O)Cl_2$		
		G.	L.	S.	L.	S.	L.	S.	L.	S.	G.	L.	S.
$\nu_{\mathrm{P\to O}}$		1316_{I}	1282_{I}	1282_{I}	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		1291_{II}	1273_{II}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\nu_{\mathrm{C-O}}$	op. phase	–	–	1070	–	–	–	1063	–	–	–	–	–
		–	1050	1050	–	1063	–	1042	1060	1057	–	–	–
		–	–	1042	–	1053	–	1036	–	1047	–	–	–
		1060	–	–	1030	–	1028	–	–	–	1088_{I}	1055_{I}	1054_{II}
		–	–	–	–	–	–	–	–	–	1044_{II}	1028_{II}	1050_{I}
	En phase	–	1030	1028	–	1026	–	1022	1035	1023	–	–	–
			–	–	–	–	–	1010	–	–	–	–	–
$\nu_{\mathrm{P-O}}$	as	–	–	865	–	–	–	832	–	–	–	–	–
		854	850	–	824	830	826	828	801	812	–	–	–
		–	–	858	–	826	–	824	–	807	–	–	–
		–		848	–	–	–	819	–	–	–	–	–
		–	–	–	–	–	–	–	–	–	813	804	806
	sym	770_{I}	752_{I}	741_{I}	813	810	780	791	–	783	–	–	–
		757_{II}	737_{II}	–	–	806	–	786	–	778	–	–	–
		–	–	–	–	–	–	781	–	–	–	–	–
		–	–	–	–	–	–	777	–	–	–	–	–
$\nu_{\mathrm{P-C}}$		–	–	–	–	–	–	–	761	767	–	–	–
		–	–	–	–	–	–	–	–	758	–	–	–
$\nu_{\mathrm{P\to S}}$		–	–	–	619_{I}	621_{I}	–	–	606_{I}	–	–	–	–
		–	–	–	598_{II}	–	–	–	589_{II}	589_{II}	–	–	–
$\nu_{\mathrm{P\to Se}}$		–	–	–	–	–	558_{I}	565_{I}	–	–	–	–	–
		–	–	–	–	–	504_{II}	–	–	–	–	–	–
$\nu_{\mathrm{P-Cl}}$	as	–	–	–	–	–	–	–	–	–	616_{II}	607_{II}	–
		–	–	–	–	–	–	–	–	–	586_{I}	580_{I}	598_{I}
			–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	586_{I}
		–	–	–	–	–	–	–	–	–		–	573_{I}
	sym	–	–	–	–	–	–	–	–	–	553_{II}	546_{II}	–
		–	–	–	–	–	–	–	–	–	515_{I}	515_{I}	519_{I}
		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	515_{I}

Nous désignons par I et II les fréquences correspondant aux isomères; G, gaz; L, liquide; S, solide; op. phase: opposition de phase; as, antisymétrique; sym, symétrique.

et absentes pour la phase solide; par contre elles sont exaltées en phase gazeuse : elles doivent correspondre à l'isomère le moins polaire.

Remarque. — Pour tous les composés étudiés, le rapport d'intensité des deux composantes des doublets observés à l'état liquide varie très peu en fonction de la température. Aussi ne peut-on pas mesurer la très faible différence d'énergie entre les deux formes isomères.

2. STRUCTURE FINE LIÉE A L'ÉTAT CRISTALLIN. — La cristallisation entraîne : A. une meilleure résolution des bandes; B. l'apparition d'une structure fine due aux couplages à l'état solide.

A. La bande ν_{C-O} est unique ou faiblement dédoublée à l'état liquide; à l'état solide elle se décompose nettement en deux massifs pour les substances contenant au moins deux vibrateurs C—O; ce qui confirme l'attribution de ces bandes à ν_{C-O} en phase et en opposition de phase.

La bande P—O de $(CH_3O)_3P(Se)$ et $(CH_3O)_3P(S)$ est déjà dédoublée à l'état liquide; ce dédoublement se précise lors de la cristallisation : les deux massifs obtenus doivent correspondre aux vibrations ν_{P-O} symétrique et antisymétrique.

De même, la bande 761 cm^{-1} de $(CH_3O)_2P(S)CH_3$ est large à l'état liquide : à l'état solide elle se résout en deux massifs attribuables respectivement à ν_{P-C} et ν_{sP-O} : la vibration ν_{aP-O} correspond à la bande 801 cm^{-1} (état liquide).

B. La cristallisation fait apparaître également une *structure fine des bandes* (*écart de* 4 *à* 5 cm^{-1} dans plusieurs cas). Cette structure est liée aux actions intermoléculaires dans la maille cristalline. Toutefois les données du tableau ne sont que provisoires : l'étude à des températures plus basses devrait faire apparaître une structure plus détaillée.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

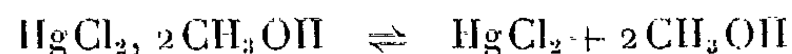
(1) R. A. CHITTENDEN et L. C. THOMAS, *Spectrochimica Acta*, 20, n° 11, 1964, p. 1679.
(2) C. CHRISTOL et H. CHRISTOL, *J. Chim. Phys.* 62, 1965, p. 245.
(3) F. HÉRAIL et V. VIOSSAT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4629.
(4) S. I. MIZUSHIMA, *J. Chem. Phys.* 21, n° 6, 1953, p. 815.
(5) F. S. MORTIMER, *Spectrochimica Acta*, 9, 1957, p. 270.
(6) Produits préparés par M. Tuong, Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.
(7) Produits préparés au Centre d'Études du Bouchet.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pression de dissociation du chlorure mercurique bis-méthanol.* Note (*) de M. **Henry Brusset** et Mme **Françoise Madaule-Aubry**, transmise par M. Paul Pascal.

La pression de dissociation du chlorure mercurique bis-méthanol $HgCl_2, 2CH_3OH$ est mesurée en fonction de la température, par une méthode statique. On en déduit des grandeurs thermodynamiques relatives à la formation de ce composé de solvatation.

Nous avons établi [1] l'existence et la structure du chlorure mercurique bis-méthanol $HgCl_2, 2CH_3OH$. Ce produit est efflorescent à la température ambiante par perte du méthanol. Nous avons mesuré la pression de dissociation correspondant à l'équilibre



$$HgCl_2, 2CH_3OH \rightleftharpoons HgCl_2 + 2CH_3OH$$

pour les températures inférieures au point de transition (40°C). Pour les températures supérieures à 40°C, nous avons mesuré la tension de vapeur de la solution saturée correspondante.

Méthode expérimentale. — La méthode utilisée est une méthode statique. Les cristaux du corps étudié sont placés dans une ampoule de verre, fermée; celle-ci est placée dans un manomètre où l'on fait régner un vide de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure. La branche de mesure du manomètre est remplie de mercure par distillation sous vide, puis la branche contenant l'ampoule est placée dans un mélange réfrigérant alcool-carboglace (−70°C). L'ampoule est alors brisée (par un moyen magnétique) et le manomètre scellé. Les mesures de dénivellation des niveaux du mercure sont faites au cathétomètre, l'ensemble du manomètre étant maintenu à la température constante désirée.

Résultats. — Les valeurs mesurées de la pression d'équilibre sont présentées dans le tableau I.

Les variations de la pression mesurée en fonction de la température ne montrent pas d'irrégularité au point de fusion non congruente (40°C), mais, si l'on considère les variations de log p en fonction de l'inverse de la température absolue, les points représentatifs se disposent sur deux segments de droites se coupant aux environs de 40°C.

Calculs thermodynamiques. — L'équilibre mis en jeu au-dessous de 40°C est



$$\underset{\text{solide}}{HgCl_2, 2CH_3OH} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{HgCl_2} + \underset{\text{vapeur}}{2CH_3OH}.$$

La pression totale étant peu élevée, nous pouvons confondre la pression du méthanol, exprimée en atmosphères, avec sa fugacité, et écrire la loi d'action de masses :

$$K_p = p^2_{(\text{atm})}.$$

Nous en déduisons les relations

(1) $$\Delta G^0_T = -RT \operatorname{Log} K_p = -2RT \operatorname{Log} 10 (\log_{10} p_{mm} - \log_{10} 760)$$

TABLEAU I.

t°C.	$p_{(mm\,Hg)}$.	$\log_{10} p$.	$\Delta G^0_{T\,(cal)}$.
3,0	19,3	1,286	4 020
6,6	24,6	1,391	3 800
9,4	29,4	1,468	3 640
13,0	39,2	1,593	3 360
15,8	46,5	1,667	3 200
18,2	55,3	1,743	3 040
18,9	57,9	1,763	2 990
20,1	62,9	1,799	2 910
21,1	67,3	1,828	2 840
22,4	73,4	1,866	2 750
23,8	81,1	1,909	2 640
27,0	100,5	2,002	2 410
29,8	121,3	2,084	2 210
33,2	150,8	2,178	1 970
34,6	163,2	2,213	1 880
37,0	189,0	2,276	1 700
38,0	199,8	2,304	1 640
39,0	211,7	2,326	1 590
39,8	222,4	2,347	1 530
41,2	235,8	2,373	–
43,0	255,4	2,407	–
45,0	276,7	2,442	–
47,5	307,3	2,488	–

et (formule de Van't Hoff) :

(2) $$2 \operatorname{Log} 10 \frac{\partial}{\partial T} (\log_{10} p_{mm}) = \frac{\Delta H^0_T}{RT^2},$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, ΔG^0_T et ΔH^0_T respectivement les variations d'enthalpie libre standard et d'enthalpie standard (2) de la réaction à la température T.

La linéarité des variations de $\log_{10} p$ en fonction de $1/T$ montre que ΔH^0_T est constant dans l'intervalle de température considéré; on trouve

$$\Delta H^0 = 23 \pm 1 \text{ kcal/mole}.$$

Les valeurs de ΔG^0_T calculées pour chaque température en utilisant la relation (1), figurent dans le tableau I. Leur variation avec la température est linéaire, correspondant à l'équation

$$\Delta G^0_T = -68,8\,T + 23\,000 \text{ cal}.$$

Puisque

(3) $$\Delta S^0_T = -\frac{\partial}{\partial T} (\Delta G^0_T),$$

le coefficient de T, changé de signe, dans cette équation est la variation d'entropie standard de la réaction, indépendante de la température dans l'intervalle considéré

$$\Delta S^0 = 69 \pm 3 \text{ cal/°C/mole}.$$

A partir de ces grandeurs thermodynamiques prises à 25°C, relatives à la réaction de dissociation du composé $HgCl_2$, $2 CH_3OH$, on peut calculer les grandeurs correspondantes relatives à sa formation, à partir du méthanol liquide et du chlorure mercurique solide d'une part, et d'autre part à partir de ses éléments. Le tableau ci-dessous résume les résultats trouvés :

TABLEAU II.

	ΔH° à 25°C (kcal/mole).	ΔG° à 25°C (kcal/mole).	ΔS° à 25°C (cal/°C/mole).
Dissociation de $HgCl_2$, $2 CH_3OH$......	+ 23 ± 1	+ 2,550 ± 0,002	+ 69 ± 3
Formation de $HgCl_2$, $2 CH_3OH$ à partir de $HgCl_2$ solide + méthanol liquide...	− 4,8 ± 1	− 0,41 ± 0,02	− 15 ± 7
Formation de $HgCl_2$, $2 CH_3OH$ à partir des éléments......................	−174 ± 2	−122 ± 1	−175 ± 7

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(¹) F. MADAULE-AUBRY et H. GILLIER-PANDRAUD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6613.

(²) L'état standard utilisé est : pour les solides, l'état le plus stable à la température envisagée; pour les fluides, l'état gazeux, sous une pression de 1 atm à la température envisagée.

(*Laboratoire de Chimie systématique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques propriétés du chlorure d'acétyle comme solvant.* Note (*) de MM. **Marcel Maunaye** et **Jean Lang**, transmise par M. Paul Pascal.

Étude de la conductibilité spécifique du solvant pur et influence sur cette propriété des différents produits intervenant dans la solvolyse d'un oxyde métallique.

Le chlorure d'acétyle se classe parmi les solvants polaires non protoniques. Depuis le Mémoire de Boeseken ([1]), il a fait l'objet de travaux variés notamment de la part de R. C. Paul et coll. ([2]) qui ont étudié par conductimétrie ses propriétés solvatantes et solvolysantes ainsi que certaines réactions mettant en jeu des acides et des bases de Lewis. De par ses caractères physiques le chlorure d'acétyle est un solvant peu dissociant, très faiblement dissocié selon



$$(1) \qquad CH_3COCl \rightleftharpoons CH_3CO^+ + Cl^-,$$

ce qui explique les réactions d'acétylation et de chloruration que donne ce composé. Nous avons abordé ici l'étude des réactions du second type.

Ce travail a été conduit en appareil étanche. Le solvant prépurifié selon les procédés de Paul ([2]) était distillé dans la cellule après que sa pureté eut été vérifiée par conductimétrie. La conductibilité électrique nous a paru en effet le meilleur test de la pureté du solvant. Les réactifs liquides ont été soumis à des rectifications successives et le degré de dessiccation des réactifs solides a été mesuré par dosage de l'humidité résiduelle au réactif de Karl Fischer et examen des spectres infrarouges. Les mesures conductimétriques ont été effectuées au moyen d'un appareil W. T. W. Pont W. B. R. n° 150 et amplificateur TAV, IKc n° 69. La constante de cellule était mesurée avec une solution de KCl.

Nous avons d'abord vérifié la valeur déjà ancienne de la conductibilité spécifique du solvant pur, trouvée dans les tables ([4]) : $3,5.10^{-7}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 0°C.

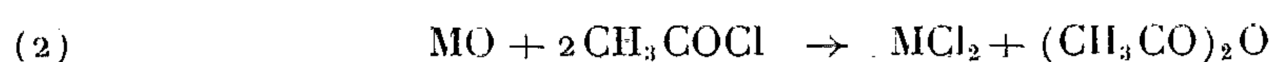
Nos mesures effectuées à différentes températures entre électrodes de platine poli ont donné les résultats suivants :

θ (°C)	0	20	25	30
$\chi.10^7\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$	1,91	2,09	2,13	2,22

La conductibilité spécifique du chlorure d'acétyle varie peu en fonction de la température, le coefficient thermique $100\,\Delta\chi/\Delta\theta\chi$ croît avec la température. Il varie de 0,45 à 0,81 dans le domaine exploré.

L'écart entre les valeurs déjà connues et celles inférieures que nous trouvons peut s'expliquer par l'influence considérable sur la conductibilité, de traces d'impuretés notamment celles résultant de l'hydrolyse du chlorure d'acétyle toujours difficile à éviter.

Avant d'étudier le mécanisme de la solvolyse de composés minéraux, notamment de divers oxydes métalliques pour lesquels la réaction s'effectue selon le schéma général simple



$$(2) \qquad MO + 2\,CH_3COCl \rightarrow MCl_2 + (CH_3CO)_2O$$

nous avons mesuré comment variait, en fonction de leur concentration, la conductibilité des solutions de chacun des produits formés par l'hydrolyse du solvant et par la réaction du type ci-dessus. Nous avons réalisé

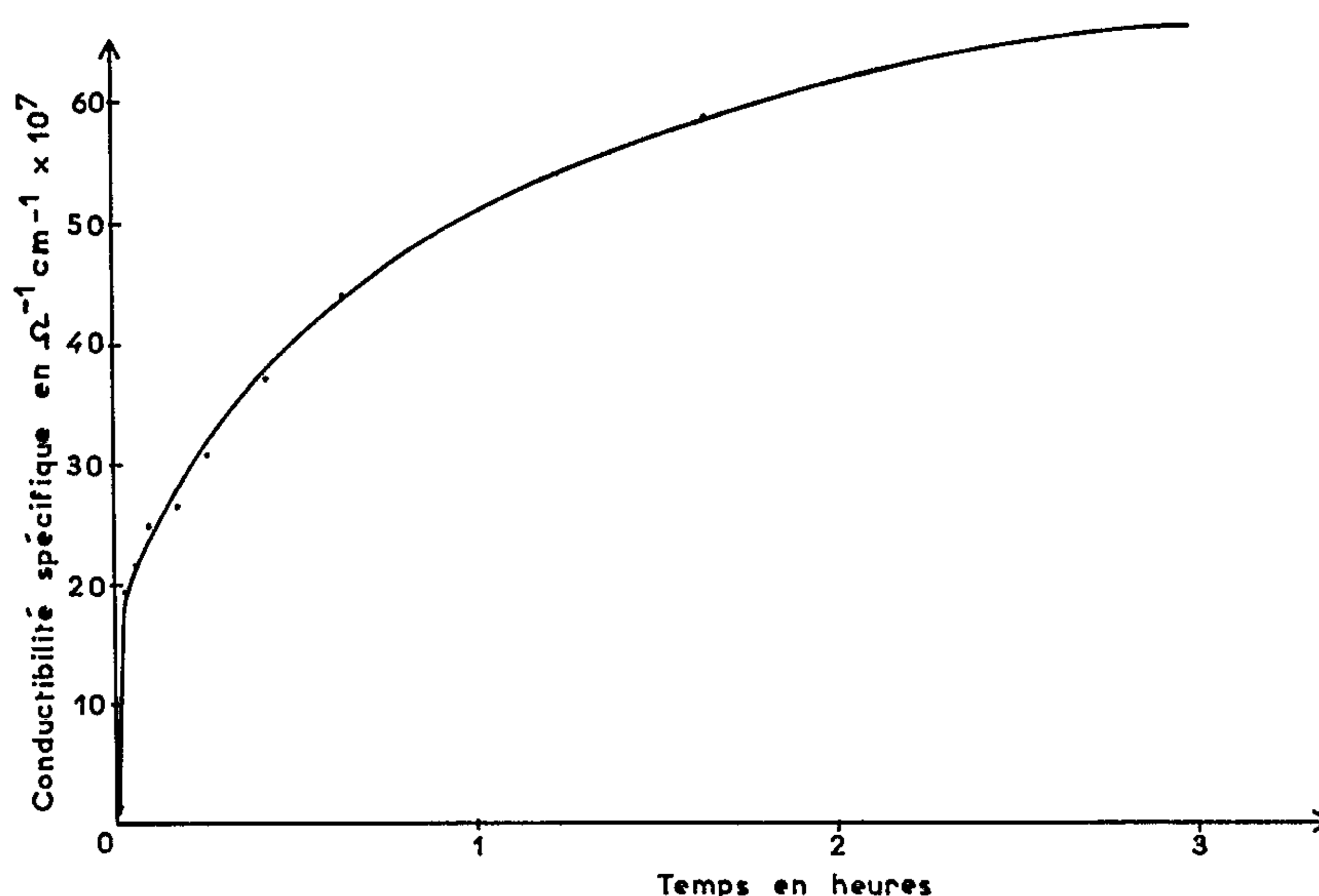


Fig. 1.

cette dernière avec l'hémipentoxyde de vanadium qui fournit l'oxytrichlorure $VOCl_3$ ([5]) selon



$$(3) \qquad V_2O_5 + 6\,CH_3COCl \rightarrow 2\,VOCl_3 + 3\,(CH_3CO)_2O.$$

L'acide chlorhydrique donne dans le chlorure d'acétyle des solutions assez conductrices relativement au solvant pur. La figure 1 représente la variation de la conductibilité spécifique en fonction du temps de passage d'un courant (10 cm³/mn environ) de chlorure d'hydrogène gazeux soigneusement desséché.

La saturation n'est atteinte qu'après plusieurs heures. Nous n'avons pu étudier la variation de la conductibilité équivalente en fonction de la concentration, celle-ci étant impossible à déterminer avec précision.

D'après les courbes 1 et 2 (*fig.* 2) l'acide acétique et l'anhydride acétique se comportent comme des électrolytes très faibles. La conductibilité spécifique de leurs solutions est extrêmement voisine de celle du solvant.

Les valeurs très basses de la conductibilité équivalente indiquent un très faible déplacement de l'équilibre ionique de la solution.

L'oxytrichlorure de vanadium nous a fourni les résultats suivants :

C (mole/l)...........	0,025	0,066	0,087	0,161	0,256	0,400	0,520
$\chi \cdot 10^7 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$........	41	47,5	52,8	59,5	61,8	62,9	68,4
$\Lambda (\Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mole}^{-1})$...	0,164	0,072	0,064	0,037	0,0241	0,0157	0,0131

La courbe 3 (*fig.* 2) montre qu'il s'agit d'un électrolyte faible. Bien que $VOCl_3$ soit de nature covalente, la conductibilité de ses solutions peut

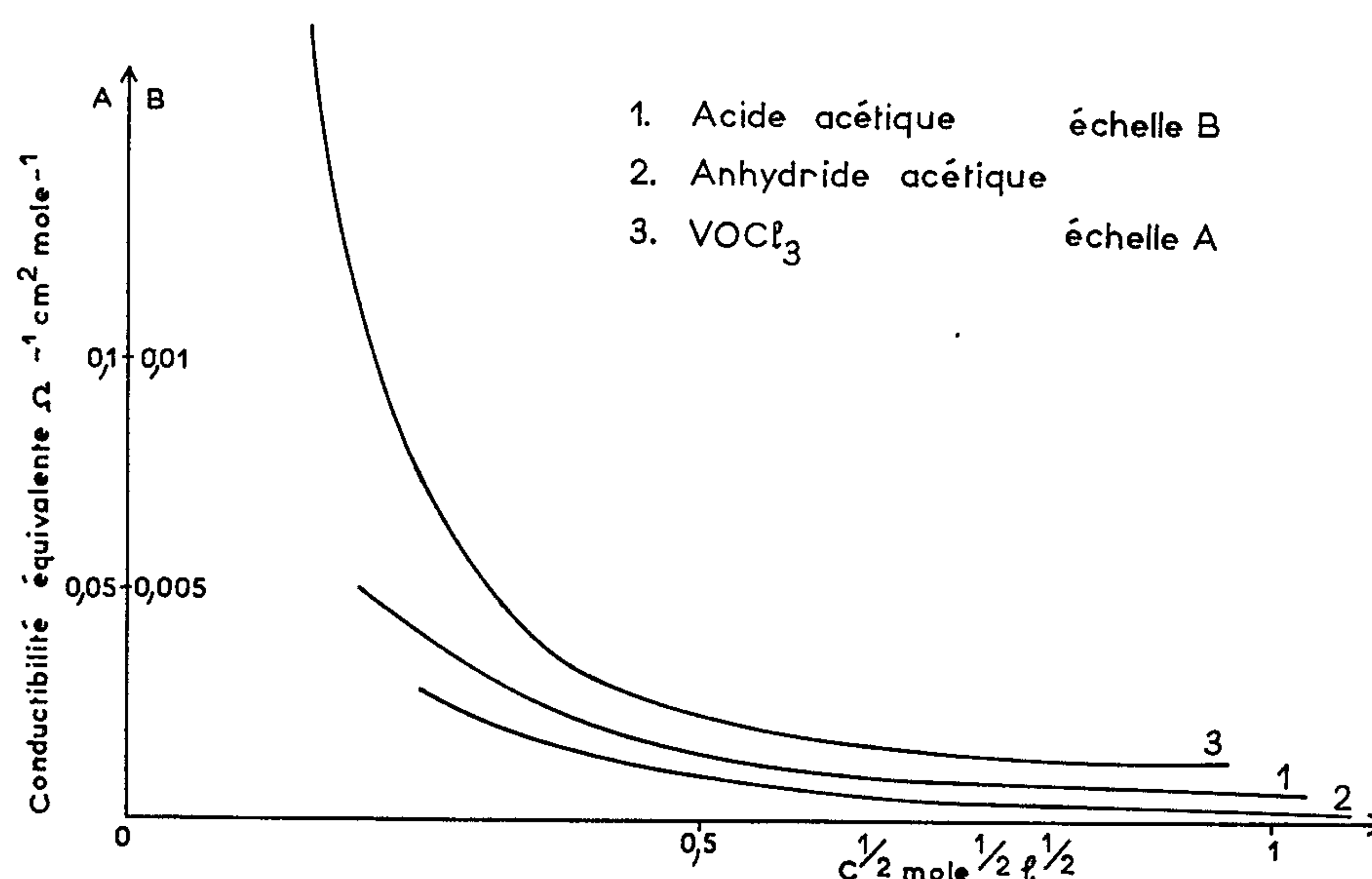
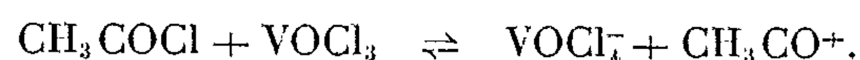


Fig. 2.

s'expliquer par le caractère accepteur de ce composé vis-à-vis des ions chlorures avec intervention de l'équilibre



$$CH_3COCl + VOCl_3 \rightleftharpoons VOCl_4^- + CH_3CO^+.$$

La coloration intense de ses solutions confirmerait cette opinion; une étude spectrophotométrique serait nécessaire.

Nous avons enfin étudié l'action de l'eau. La courbe $\chi = f(t)$ montre que la cinétique de la solvolyse de H_2O par le chlorure d'acétyle n'est pas très rapide. Après chaque addition, la conductibilité varie d'abord de façon importante puis de plus en plus lentement pour tendre vers une limite qui, pour des quantités d'eau de l'ordre de 20 mg, n'est atteinte qu'après une demi-heure environ. Les conductibilités spécifiques correspondant à ces différents paliers sont inférieures à celles attendues. L'influence de l'acide acétique étant très faible devant celle due à HCl, nous pensons qu'une partie de celui-ci a pu se dégager avant sa disso-

lution. La mesure des concentrations en eau ne permettrait pas alors d'évaluer la concentration en HCl.

Toutes les manipulations ont été menées avec le souci d'éviter rigoureusement toute trace d'humidité mais cela se traduit par une perte de précision dans la mesure des concentrations et l'impossibilité d'explorer le domaine correspondant aux solutions très diluées. D'autre part, notre conductimètre ne nous permet d'évaluer la conductibilité spécifique du solvant pur qu'à 2 % près.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) J. Boeseken, *Rec. Trav. Chim.*, 20, 1901, p. 102.
(2) R. C. Paul et coll., *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 315 et suiv.
(3) J. Lang et M. Maunaye, Communication, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2444.
(4) *International Critical Tables*, 6, 1926, p. 143, citées par R. C. Paul, *loc. cit.*
(5) Oechsel, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1938.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

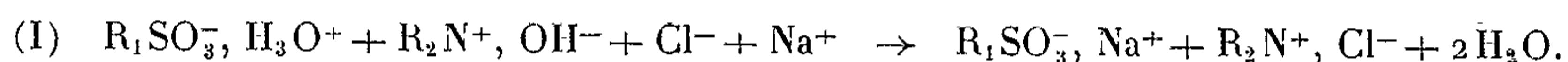
CHIMIE PHYSIQUE. — *Mode nouveau de régénération des résines échangeuses d'ions en milieu méthylique et éthylique.* Note (*) de MM. **Georges Brière** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

L'efficacité des résines échangeuses d'ions (habituellement régénérées en solution aqueuse) se trouve accrue, lors de la désionisation des liquides autoprotolytiques, par une régénération fonctionnelle effectuée à l'aide des solutions acidobasiques de Brönsted correspondant au liquide. L'étude expérimentale est menée dans le cas du méthanol et de l'éthanol.

Depuis la Note présentée en 1959, dans laquelle N. Félici [1] indiquait la possibilité d'obtention de liquides à grand pouvoir diélectrique et de grande résistivité par simple épuration sur résines échangeuses d'ions, une méthode générale de désionisation des milieux organiques a été mise au point [2] et a permis d'étudier les propriétés électriques de solvants polaires caractéristiques [3].

L'activité des résines dépend aussi bien de leur état physicochimique que de la nature de la phase liquide en présence. La vitesse d'échange en particulier croît avec la polarité des solvants dont l'influence est considérable sur le gonflement des résines d'une part et le taux de dissociation des électrolytes faibles en solution d'autre part; elle varie par contre en sens inverse du degré de réticulation et de la taille des ions organiques à fixer [4]. Il résulte de ces faits d'expérience que les progrès constants apportés à la synthèse d'échangeurs d'ions de haute porosité se traduisent par l'amélioration régulière de la pureté ionique que le procédé de désionisation rend accessible.

Il est important toutefois de noter que les résines utilisées sont des acides et des bases dont la synthèse et la régénération fonctionnelle s'effectuent en phase aqueuse. La forme acide correspond donc à des protons échangeables contre les cations en solution, la forme basique à des hydroxyles échangeables contre les anions, selon l'équation de principe suivante :



$$\text{(I)}\quad R_1SO_3^-, H_3O^+ + R_2N^+, OH^- + Cl^- + Na^+ \rightarrow R_1SO_3^-, Na^+ + R_2N^+, Cl^- + 2H_2O.$$

L'écriture de la réaction d'échange n'est vraisemblablement pas modifiée en milieu non aqueux mais, relativement au solvant, le mécanisme n'est plus le même : la résine sous forme OH^- ne se comporte plus comme une base forte et par suite il n'est plus permis de considérer l'apparition d'eau comme le résultat d'une neutralisation acidobasique. Pour conserver l'équivalence fonctionnelle il faudrait dans le cas des solvants autoprotolytiques par exemple, convertir la résine basique en la forme de Brönsted correspondante.

Dans le but d'accroître l'efficacité, à la température ordinaire, des échangeurs en milieu alcoolique, nous avons entrepris après déshydra-

tation et saturation complètes, de régénérer des résines analytiques ([5]) à l'aide de solutions alcooliques acide et basique du type ROH_2^+, Cl^- et RO^-, Na^+; le solvant ROH répondant à la réaction d'autoprotolyse $2ROH \rightleftharpoons RO^- + ROH_2^+$. La forme primitive de la résine acide $R_1SO_3^-$, H_3O^+ se trouve donc convertie après régénération en $R_1SO_3^-$, ROH_2^+ et la forme basique R_2N^+, OH^- en R_2N^+, RO^-. Au total l'équation fonda-

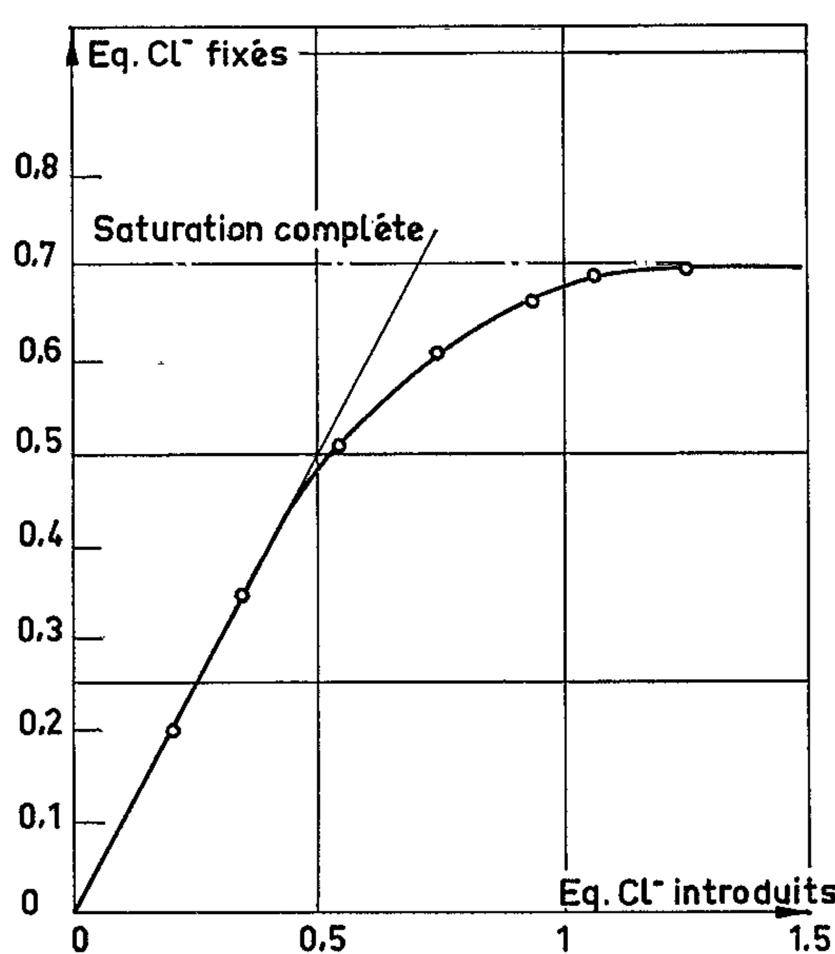
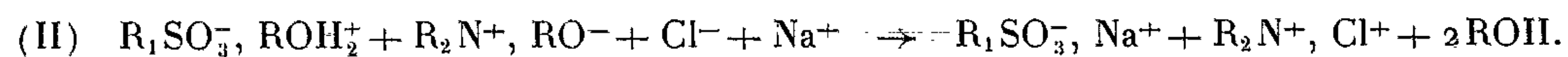


Fig. 1. — Courbe de saturation de la résine basique anhydre par une solution méthylique saturée de NaCl.

mentale d'échange en solution aqueuse (I) se transforme, en solution alcoolique, en l'expression suivante :


(II) $R_1SO_3^-, ROH_2^+ + R_2N^+, RO^- + Cl^- + Na^+ \rightarrow R_1SO_3^-, Na^+ + R_2N^+, Cl^+ + 2ROH.$

La désionisation du méthanol ou de l'éthanol effectuée dans ces conditions, à la température ambiante, est la transposition complète du procédé de désionisation de l'eau. Les résines ainsi régénérées ayant acquis pratiquement leur activité maximale doivent permettre comme dans le cas de l'eau d'atteindre un état de pureté ionique très proche de l'ionisation naturelle.

Nous décrirons brièvement les différentes étapes du traitement opéré. Il est nécessaire tout d'abord de saturer les résines (formes H^+ et OH^-) par élution de solutions salines soit en milieu aqueux, soit en milieu alcoolique après déshydratation. Dans les deux cas l'échange se fait rapidement et complètement, jusqu'à saturation, la quantité d'ions fixés correspondant à la capacité totale en sites actifs de la résine employée. A titre d'exemple la figure 1 montre que lors de la saturation de la résine basique forte par une solution méthylique saturée de chlorure de sodium, le rapport $[Cl^-]$

fixés/[Cl⁻] introduits ne s'écarte de l'unité que vers le palier de fin d'échange, le rendement moyen étant voisin de 60 %.

La régénération en solution alcoolique s'effectue par contre très lentement, le rendement initialement faible ne fait que diminuer; ce défaut pratiquement inexistant en solution aqueuse s'accentue lorsqu'on passe du méthanol à l'éthanol et de l'échangeur acide à l'échangeur basique. Le niveau de régénération lui-même est affecté par le fait que certains sites saturés inaccessibles aux ions organiques de la solution régénérante

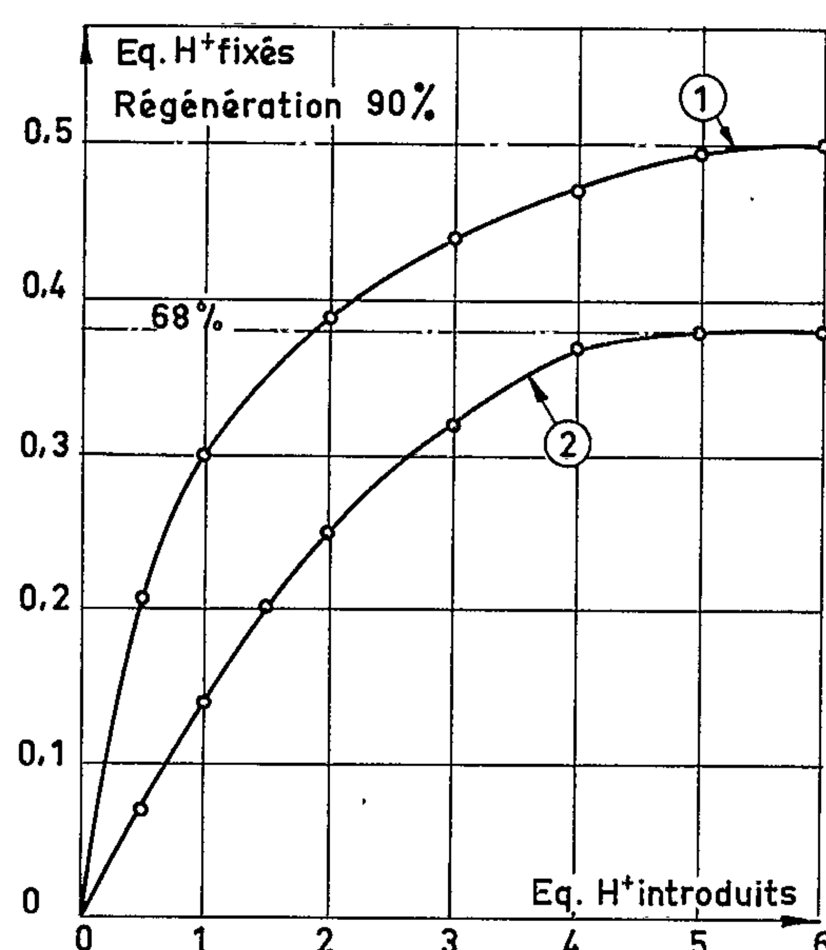


Fig. 2. — Courbes de régénération de la résine acide saturée (forme Na^+) ;
1, par une solution méthylique $CH_3OH_2^+$ N;
2, par une solution éthylique $C_2H_5OH_2^+$ N.

ne participent plus à l'échange. Les courbes des figures 2 et 3 permettent de calculer le pourcentage de sites actifs ainsi que le rendement moyen de la régénération dans les différents cas.

	Résine acide Merck I saturée Na^+.		Résine basique Merck III. saturée Cl^-.	
Régénérant................	$CH_3OH_2^+$	$C_2H_5OH_2^+$	CH_3O^-	$C_2H_5O^-$
Sites actifs (%)...........	90	68	45	27
Rendement moyen (%).....	8,5	7	2,2	1,6

Devant l'impossibilité d'une régénération totale il faut conclure que le degré trop élevé de réticulation des résines n'est pas parfaitement adapté à l'échange en milieu organique; ceci indique la voie de nouvelles améliorations.

Bien que l'échangeur reste en partie saturé, la désionisation des alcools purs correspondants montre néanmoins que, par rapport aux résines ordinaires, l'activité des résines ainsi traitées se trouve notablement accrue.

L'élution pratiquée à la température ambiante sur un lit de résines mélangées, en proportion équivalente de sites actifs, conduit à des résistivités maximales dans le méthanol et l'éthanol supérieures à celles obtenues précédemment avec des résines ordinaires [(6), (7)].

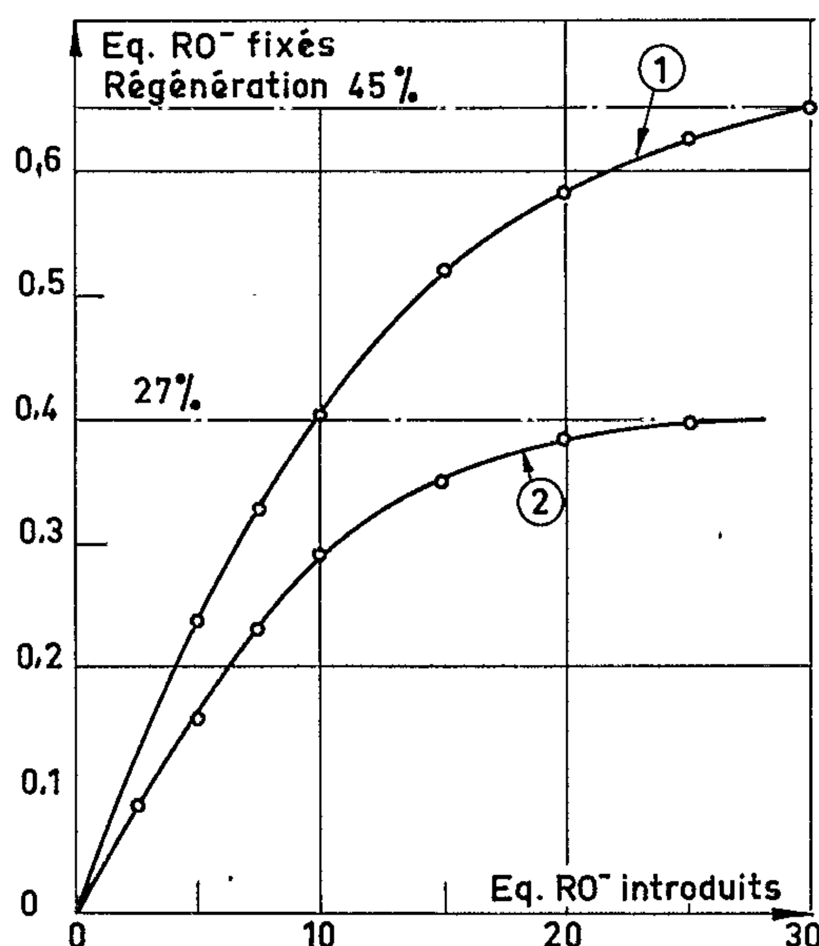


Fig. 3. — Courbes de régénération de la résine basique saturée (forme Cl⁻) :
1, par une solution méthylique CH_3O^- N;
2, par une solution éthylique $C_2H_5O^-$ N.

La comparaison des valeurs mesurées dans les deux cas est faite dans le tableau suivant :

ρ (Ω.cm) à 25°C.	État des résines. H_3O^+, OH^-.	ROH_2^+, RO^-.	ρ limite.
CH_3OH	$6{,}9.10^8$	13.10^8	11 à $15{,}7.10^8$
C_2H_5OH	12.10^9	36.10^9	35 à 59.10^9

Les valeurs théoriques limites sont donc approchées de plus près sans qu'il soit nécessaire comme auparavant de porter la colonne d'échange à basse température (2). Cette opération qui se révèle d'ailleurs sans effet dans ces conditions nouvelles, semble montrer que malgré son caractère incomplet le mode de régénération proposé, par conversion des résines sous formes ROH_2^+ et RO^-, confère aux sites actifs une efficacité maximale en milieu anhydre, même à la température ambiante.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) N. FÉLICI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 654.
(2) G. BRIÈRE, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 500.
(3) G. BRIÈRE, *Thèse* (*Ann. Phys.*, 9, 1964, p. 73).
(4) D. REICHENBERG, *Endeavour*, 22, 1963, p. 123.
(5) Résines Merck I et III. E. Merck, A. G. Darmstadt, Allemagne.
(6) A. MOCELLIN, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1964.
(7) D. DOMINJON, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1964.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrode de référence utilisable en milieu aqueux jusqu'à* 250°C. Note (*) de MM. **Marcel Lepeintre**, **Claude Mahieu** et **Jacques Monjou**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'électrode Pb, $PbSO_4$ a été étudiée jusque 250°C et sous pression d'hydrogène pour être utilisée comme électrode de référence dans l'étude des courbes de polarisation de divers alliages en milieu aqueux et à haute température. On montre que cette électrode non polarisable fait preuve d'une stabilité et d'une reversibilité satisfaisantes pour une utilisation pratique.

Pour l'étude de la corrosion aqueuse de divers alliages à haute température au moyen des courbes intensité-potentiel, il est nécessaire d'utiliser une électrode de référence capable de fonctionner jusque 250°C et sous

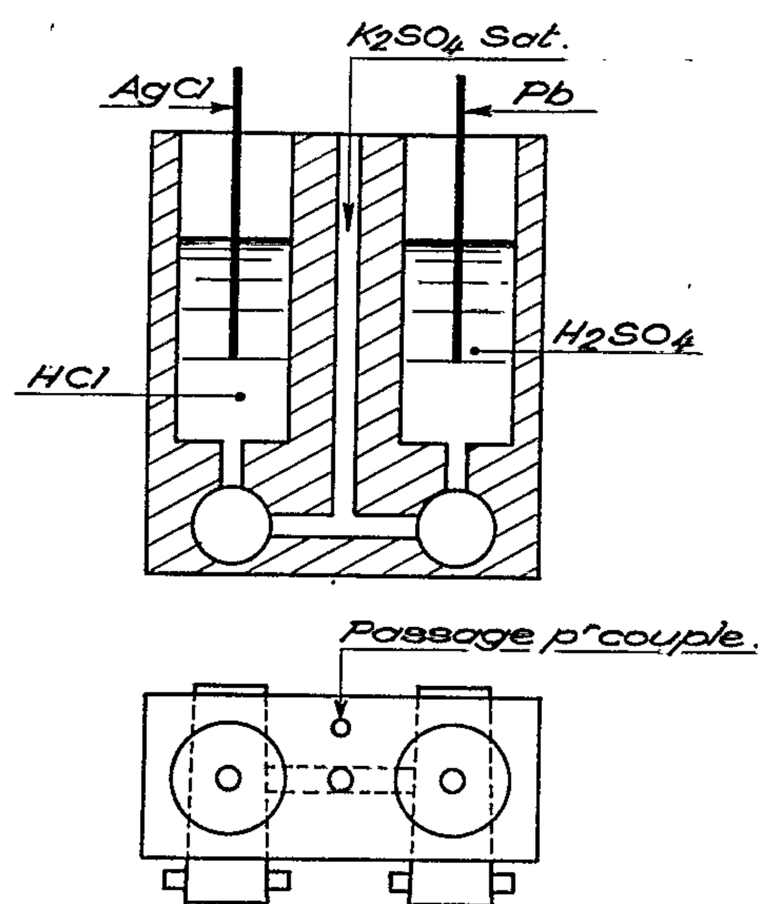


Fig. 1. — Cellule en téflon.

pression d'hydrogène. La présence d'ions Cl^- et SiO_3^{--} dans la solution étant susceptible de perturber les phénomènes étudiés, l'électrode de référence classique Ag.AgCl contenue dans des verres borosilicatés est donc à exclure.

Nous avons d'abord étudié l'électrode $Ag.AgSO_4$ (1) mais nous avons observé que vers 150°C et sous pression d'hydrogène le sulfate d'argent se réduisait à l'état d'argent métallique. L'électrode Pb, $PbSO_4$ ou (Hg) Pb, $PbSO_4$ déjà utilisée jusqu'à 60°C par certains auteurs [(2) à (5)] a été expérimentée jusqu'à 250°C.

Nous avons effectué cette étude dans une cellule en téflon identique à celle utilisée pour la mesure de pH à haute température [(6), (7)]. Cette cellule (*fig.* 1) est placée dans un autoclave en acier inoxydable possédant des passages de courant isolés et réalisés en verre soudé sur une tige de tungstène, l'isolement de ces passages en atmosphère humide à 250°C par rapport à la masse de l'autoclave est compris entre 0,8 et 1,2 MΩ. Une régulation permet de maintenir constante la température dans la cellule à ± 2°C. Le potentiel est mesuré au moyen d'un millivoltmètre enregistreur à haute impédance d'entrée.

Nous avons étudié la chaîne



(I) Ag.AgCl/HCl (0,1 *m*)//K_2SO_4 Sat//H_2SO_4 (0,05 *m*)/$PbSO_4$, Pb,

le potentiel de la pile (I) à 25°C est $E = +0,567 \pm 0,005$ V.

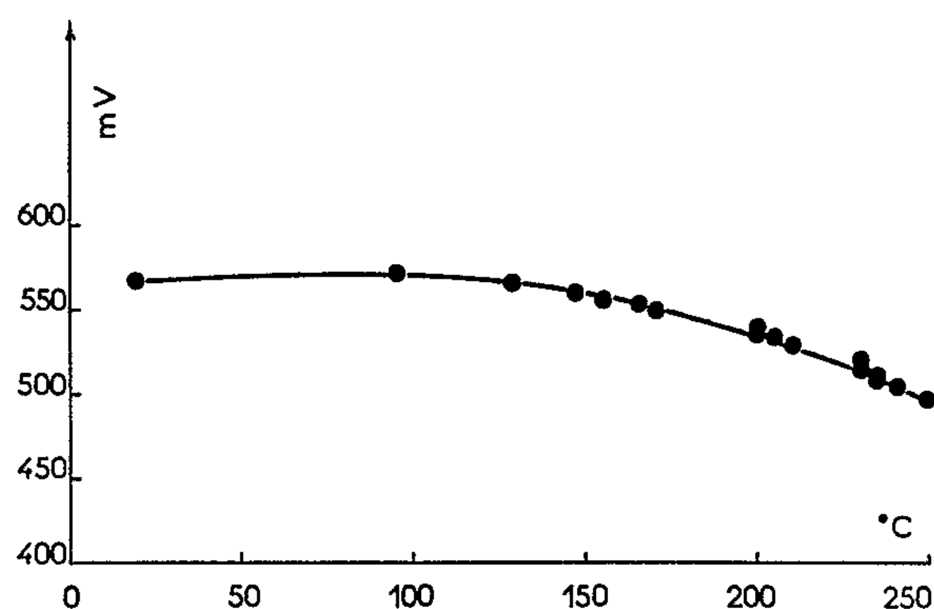


Fig. 2. — Variation du potentiel de la pile (I) en fonction de la température.

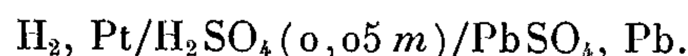
Les potentiels mesurés à différentes températures sont donnés dans le tableau ci-après et représentés sur la figure 2.

t (°C)...........	25	100	150	200	250
E (mV)..........	+567	+570	+560	+535	+500 ± 10

Avant de l'utiliser comme électrode de référence dans l'étude des courbes de polarisation, nous avons étudié les différentes caractéristiques de cette électrode : reproductibilité, stabilité, réversibilité et non-polarisabilité.

Essais de reproductibilité et stabilité. — Dans une solution d'acide sulfurique 0,05 *m* maintenue à 250°C les électrodes Pb, $PbSO_4$ présentent une légère différence de potentiel qui n'excède jamais ± 10 mV. D'autre part, après chauffage jusque 250°C le potentiel de la pile (I) présente après refroidissement une différence de potentiel qui ne dépasse pas ± 10 mV par rapport à la tension obtenue avant chauffage.

Essais de réversibilité. — Nous avons étudié la réversibilité de cette électrode au moyen de la chaîne



$$H_2, Pt/H_2SO_4(0{,}05\,m)/PbSO_4, Pb.$$

Si l'on fait traverser l'électrode de plomb pendant 5 mn par un courant croissant jusqu'à 0,3 mA.cm^{-2}, en coupant le circuit, on constate que l'équilibre entre les deux électrodes se rétablit en moins de 1 mn. Les résultats sont identiques si l'on inverse le courant. La figure 3 montre la réversibilité de l'électrode de plomb à 250°C.

Essais de polarisabilité. — En imposant une différence de potentiel de 200 mV pendant 10 mn, au moyen d'un potentiostat entre deux élec-

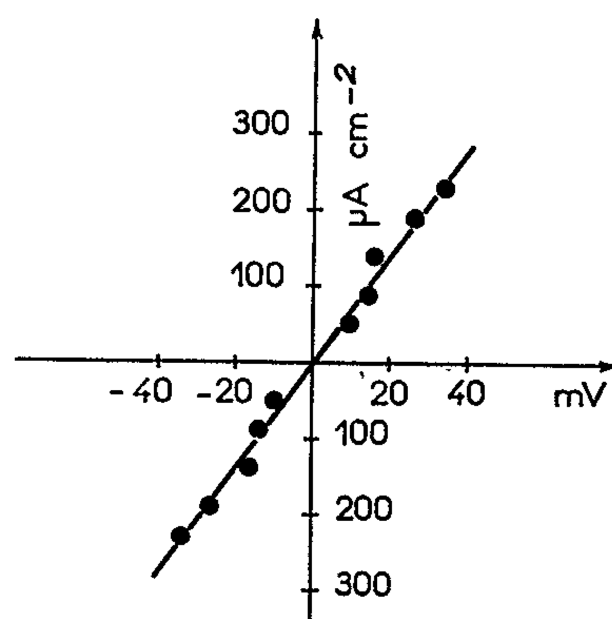


Fig. 3. — Réversibilité de l'électrode de plomb à 250°C.

trodes de plomb plongées dans une solution d'acide sulfurique 0,05 *m* la tension résiduelle diminue rapidement pour s'annuler complètement après 5 mn.

En conclusion, cette électrode peut être utilisée jusque 250°C pour le tracé des courbes potentiocinétiques avec une reproductibilité satisfaisante.

(*) Séance du 18 octobre 1965.
(1) M. H. Lietzke et R. W. Stoughton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3023.
(2) Lewis et Brighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1096.
(3) R. H. Gerke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1684.
(4) W. R. Carmody, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2905.
(5) G. Bates, Edelstein et Acree, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 36, 1946, p. 160.
(6) M. Le Peintre, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 8e série, 9, 1960, p. 584.
(7) M. Lepeintre, C. Mahieu et R. Fournie, Rapport C. E. A., n° 1951, 1961.

(*Cl. M. : Commissariat à l'Énergie Atomique,*
Service d'Étude de la Corrosion aqueuse et d'Électrochimie, C. E. N.,
Saclay, Seine-et-Oise;

M. L. et J. M. : Laboratoire du Feu du C. N. R. S.,
Route de Noisy, Champs-sur-Marne, Seine-et-Marne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Cinétique de la réaction des bioxydes de manganèse variété γ en présence d'une solution oxydoréductrice.* Note (*) de MM. **Philippe Brouillet, Alfred Grund, Fernand Jolas** et **Robert Mellet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des relations théoriques ont pu être établies pour décrire la cinétique de la réduction ou de l'oxydation des bioxydes de manganèse variété γ en présence d'une solution oxydoréductrice imposant, au cours de la réaction, une tension électrochimique stable et définie. Les mesures expérimentales permettent d'atteindre les paramètres caractéristiques d'un bioxyde de manganèse variété γ se présentant sous forme pulvérulente.

Il est connu, d'après des travaux antérieurs ([1]), que la réduction électrochimique d'un cristal de bioxyde de manganèse variété γ crée à l'intérieur du réseau cristallin un gradient de concentration qui est à l'origine de la diffusion des protons dans la phase solide.

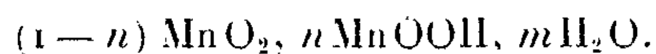
Des expériences effectuées sur des couches minces de bioxyde de manganèse variété γ déposé par électrolyse sur des plaques de platine ont prouvé que le processus de diffusion conditionnait l'évolution de la tension électrochimique ([2]). L'interprétation de ces courbes de cinétique électrochimique a permis de préciser les paramètres caractéristiques d'une électrode de bioxyde de manganèse variété γ déposé en couches minces.

Nous avons été amenés à développer une autre méthode d'étude, basée sur les mêmes principes, mais adaptée à la forme pulvérulente sous laquelle se présentent plus généralement les bioxydes de manganèse variété γ.

Dans ce but, nous portons un échantillon de la poudre de bioxyde de manganèse variété γ à une tension électrochimique bien déterminée, non plus par l'intermédiaire d'une polarisation électrique extérieure, mais en effectuant une dispersion de cette poudre dans une solution oxydoréductrice dont la tension redox est parfaitement connue.

Si les quantités de substances oxydoréductrices sont très grandes vis-à-vis de la quantité de bioxyde de manganèse introduite, on peut, à juste titre, considérer qu'au cours de l'expérience les concentrations, et donc la tension redox de la solution, sont restées constantes. On réalise ainsi par voie chimique la réduction — ou l'oxydation (les expériences ont montré que la réaction inverse était également possible) — du bioxyde de manganèse variété γ dans des conditions analogues à celles d'une polarisation potentiostatique classique.

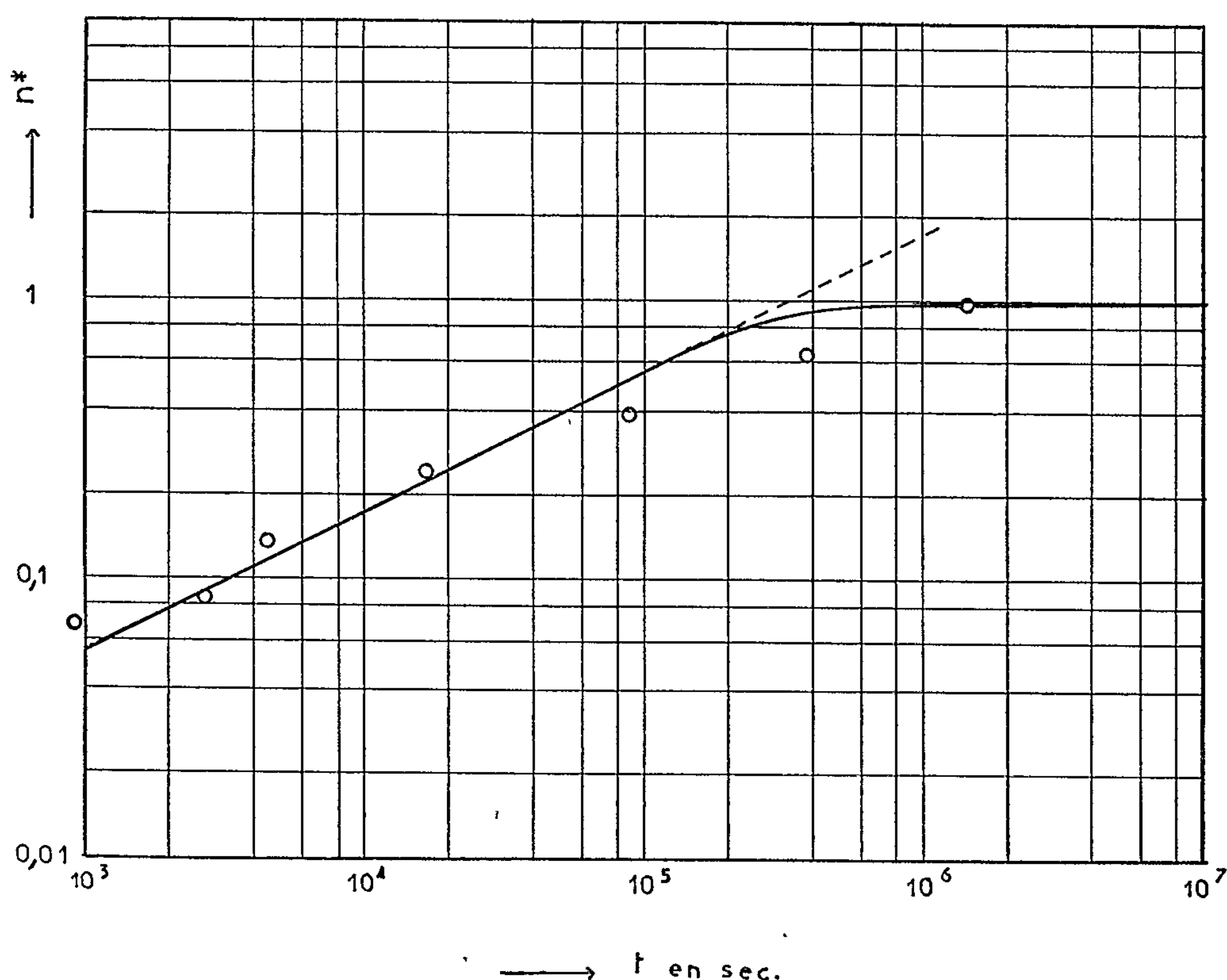
La quantité d'électricité échangée entre la solution oxydoréductrice et le bioxyde de manganèse est déterminée par l'analyse des variations, au cours de la réaction, du degré de réduction n défini par la formule de constitution ([3]) des bioxydes de manganèse variété γ :



$$(1-n)\,MnO_2,\ n\,MnOOH,\ m\,H_2O.$$

Dès lors, les raisonnements et les calculs établis pour une électrode mince soumise à une polarisation potentiostatique peuvent être transposés à la « réduction chimique contrôlée » des bioxydes de manganèse γ pulvérulents.

Toutefois, une difficulté naît de ce que les relations rigoureuses qu'on peut calculer, diffèrent selon la forme qu'on affecte aux particules de bioxyde de manganèse variété γ. Si l'on considère, ce qui est le plus vraisemblable d'après les estimations consécutives à des mesures radiocristal-



Cinétique de la réduction de bioxyde de manganèse variété γ par une solution oxydoréductrice.

lographiques ([4]), que les particules peuvent être grossièrement assimilées à des plaquettes dont l'une des dimensions est plus faible que les deux autres, on peut établir, en s'inspirant par exemple des méthodes de calcul utilisées pour la diffusion de la chaleur ([5]), les variations de la fraction de la réduction n^* en fonction du temps t :

$$(1) \qquad n^* = \frac{n - n_i}{n_{0R} - n_i} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp - \dfrac{S^{*2} D (2m+1)^2 \pi^2 t}{4}}{(2m+1)^2};$$

n, degré de réduction moyen des plaquettes de bioxyde de manganèse après un séjour de t secondes dans la solution oxydoréductrice;

n_i, degré de réduction initial, c'est-à-dire à l'instant $t = 0$;

n_{0R}, degré de réduction du bioxyde de manganèse considéré en équilibre avec la tension redox imposée;

m, prend successivement les valeurs 0, 1, 2, 3, ...;

S^*, rapport (exprimé en cm^{-1}) de la surface au volume d'une particule compacte de bioxyde de manganèse;

D, coefficient de diffusion des protons dans le réseau cristallin du bioxyde de manganèse.

Une formule simplifiée, n'impliquant aucune hypothèse sur la forme des particules, peut être établie en faisant les deux approximations suivantes :

— l'épaisseur de la particule de bioxyde de manganèse γ est suffisamment grande pour qu'on puisse négliger, dans les parties centrales, toutes variations de concentration des protons au cours de la réaction;

— le rayon de courbure de la surface est suffisamment grand devant la profondeur de pénétration des protons pour qu'on puisse considérer que la surface au travers de laquelle s'effectue ce passage est plane.

Sous ces conditions, la fraction précédente n^* peut être calculée égale à

$$n^* = \frac{n - n_i}{n_{0R} - n_i} = S^* \sqrt{D}\, \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}.$$

Nous avons essayé de procéder à la vérification expérimentale des relations théoriques. Des échantillons pulvérulents d'un bioxyde de manganèse variété γ obtenu par oxydation électrolytique, furent réduits, pendant des temps variables, par une solution $KI/I_2/KI_3$ possédant un pH de 6,2 et une tension redox de + 610 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Nous avons vérifié que les paramètres définissant la solution redox ne variaient pratiquement pas au cours des expériences.

Sur la figure, les points traduisent les résultats expérimentaux, la ligne continue représente les variations de la fraction n^* en fonction du temps déduites de la relation (1), la ligne discontinue représente les mêmes variations, mais déduites de la relation simplifiée (2). Cette figure montre d'abord que les relations théoriques (1) et (2) sont pratiquement équivalentes pour les valeurs de la fraction n^* inférieures à 0,6; au-delà, la formule simplifiée (2) ne peut plus être utilisée.

L'écart entre les points expérimentaux et les courbes théoriques peut être attribué vraisemblablement au fait que les particules n'ont pas toutes les mêmes dimensions ni les mêmes valeurs pour le rapport S^* précédemment défini. De plus, la forme de ces particules, intervenant surtout pour les réductions assez poussées, ne peut être assimilée que d'une manière approximative aux plaquettes idéales considérées dans la partie théorique.

Toutefois, ces expériences permettent de déterminer l'ordre de grandeur de l'expression $S^* \sqrt{D}$ caractéristique du bioxyde de manganèse variété γ étudié. La valeur atteinte par ces mesures chimiques $S^* \sqrt{D} = 1{,}5 . 10^{-3} s^{-1/2}$ est en accord satisfaisant avec les valeurs de l'expression similaire que nous avions obtenues (²) pour des bioxydes de manganèse variété γ déposés en couches minces.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(¹) J. J. Coleman, *Trans. Electrochem. Soc.*, 90, 1946, p. 545.

(²) Ph. Brouillet, A. Grund, F. Jolas et R. Mellet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3390.

(³) Ph. Brouillet, A. Grund et F. Jolas, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3166.

(⁴) P. M. de Wolff, *Acta Cristallographica*, 12, 1959, p. 341.

(⁵) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, 2e éd., Clarendon Press Oxford, 1959, p. 102.

*(Centre de Recherches de la Société « Les Piles Wonder »,
77, rue des Rosiers, Saint-Ouen, Seine.)*

SPECTROCHIMIE. — *Attribution de deux systèmes de bandes à un nouveau radical* : AsF. Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Pascal Deschamps** et **Jean Guillaume**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux systèmes de bandes appartenant à un nouveau radical AsF, apparaissent dans une décharge du type Schüler à travers la vapeur de trifluorure d'arsenic. Les analyses vibrationnelles ne sont que relatives à cause de l'absence de bandes isotopiques. Les valeurs approchées des constantes des trois états impliqués sont :

$B\,^3\Pi$: $\omega'_e \simeq 930\ \text{cm}^{-1}$; $A\,^3\Pi$: $\omega'_e \simeq 400\ \text{cm}^{-1}$; $X\,^3\Sigma$: $\omega''_e \simeq 680\ \text{cm}^{-1}$.

Par une décharge à travers la vapeur de trifluorure d'arsenic au moyen d'un tube du type Schüler, nous observons dans l'émission correspondante un spectre de bandes dues à une molécule diatomique et comprises entre 2 050 et 5 500 Å.

Nous pouvons facilement distinguer deux systèmes de bandes :

A. Le premier, dégradé vers le violet, possède une trentaine de bandes groupées en triplet et situées entre 2 050 et 2 300 Å (*fig.* 1). Il semble que seul l'état supérieur soit dégénéré : il s'agirait donc d'une transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$. Par suite de l'absence d'isotopie des atomes d'arsenic et de fluor, nous ne pouvons arriver qu'à une analyse vibrationnelle relative : chaque sous-système comprend deux progressions de l'état inférieur pour deux niveaux successifs de l'état supérieur, les trois composants de l'état $^3\Pi$ sont distants de 140 cm^{-1} environ.

Les constantes des deux états impliqués dans cette transition sont :

$$^3\Pi_0 : \quad \omega'_e \geqq 914\ \text{cm}^{-1},$$
$$^3\Pi_1 : \quad \omega'_e \geqq 932\ \text{cm}^{-1},$$
$$^3\Pi_2 : \quad \omega'_e \geqq 950\ \text{cm}^{-1},$$
$$^3\Sigma : \quad \omega''_e \geqq 680\ \text{cm}^{-1}, \qquad \omega''_e x''_e = 2,7\ \text{cm}^{-1}.$$

B. Le deuxième système est dégradé vers le rouge et s'étend de 3150 à 4750 Å (*fig.* 2). Il comprend 250 bandes environ, groupées par trois; il s'agit donc encore d'un système triplet. L'état inférieur, non dégénéré, est le même que dans le système précédent et la transition est du type $^3\Pi - {}^3\Sigma$. Nous ne pouvons toujours faire qu'une analyse vibrationnelle relative : les trois composants de l'état $^3\Pi$ sont distants de 125 cm^{-1} environ, leurs fréquences vibrationnelles sont : $\omega'_e \geqq 400\ \text{cm}^{-1}$.

Discussion. — Le radical responsable de ces émissions est sans aucun doute AsF, par analogie avec celles des radicaux PF, SbF et BiF [(1), (2), (3)]:

— les états fondamentaux de ces trois radicaux sont des états $^3\Sigma$ comme l'état inférieur impliqué dans les deux nouveaux systèmes de bandes : nous supposerons que ce dernier est l'état fondamental de AsF ($X\,^3\Sigma$);

— SbF et BiF possèdent chacun deux systèmes $^3\Pi - {}^3\Sigma$, l'un dégradé vers le rouge, l'autre vers le violet. Par contre, on ne connaît qu'un seul

système triplet de PF, dégradé vers le rouge : les bandes de l'autre système, s'il existe, se trouveraient en dessous de 2 000 Å, ce qui peut parfaitement expliquer leur absence dans la littérature;

— les fréquences vibrationnelles des états fondamentaux de PF, SbF et BiF sont respectivement de 846, 612 et 511 cm^{-1}; celle que nous avons trouvée pour AsF est de l'ordre de 680 cm^{-1}, valeur comprise entre celles de PF et SbF;

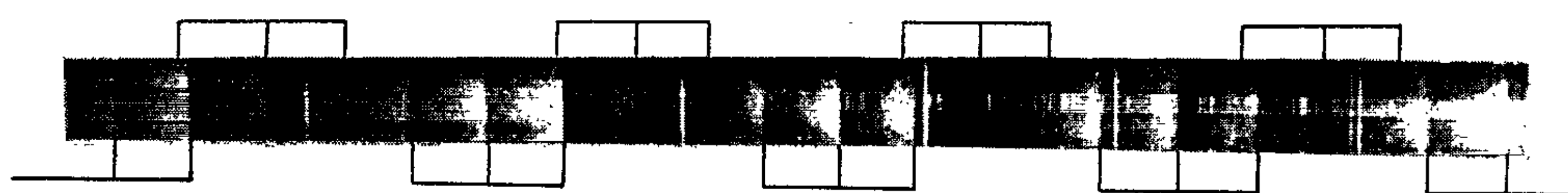


Fig. 1. — Quelques triplets du système $B^3\Pi$-$X^3\Sigma$ de AsF.

— la fréquence de valence symétrique de la molécule AsF_3 est de 707 cm^{-1}; nous retrouvons encore l'ordre de grandeur de la fréquence de vibration de l'état fondamental évaluée pour AsF (680 cm^{-1}).



Fig. 2. — Reproduction partielle du système $A^3\Pi$-$X^3\Sigma$ de AsF.

Pour respecter l'ordre alphabétique des énergies croissantes d'excitation, nous appellerons ces deux systèmes :

$A^3\Pi - X^3\Sigma$ (dégradé vers le rouge);

$B^3\Pi - X^3\Sigma$ (dégradé vers le violet).

Pour établir une analyse vibrationnelle qui ne soit pas relative, nous devrons procéder à l'analyse rotationnelle de quelques bandes de ces systèmes. Le spectre comprend, en outre, une trentaine de bandes dégradées vers le rouge qui ne peuvent appartenir au système $A^3\Pi - X^3\Sigma$; ce sont probablement des bandes singulet-singulet analogues à celles de PF.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) A. E. Douglas et M. Frackowiak, *Can. J. Phys.*, 40, 1962, p. 832.
(2) H. G. Howell et G. D. Rochester, *Proc. Phys. Soc.*, 51, 1939, p. 329.
(3) G. D. Rochester, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 486.

(*Laboratoire de Chimie X de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre le phénomène Portevin-Le Chatelier et le vieillissement sous contrainte statique d'alliages* Ni-Cr-Fe. Note (*) de MM. **François Duffaut** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des conditions d'apparition du phénomène Portevin-Le Chatelier, complétée par des essais de vieillissement sous contrainte statique, semble mettre en évidence un phénomène de ségrégation des atomes de carbone et d'azote aux dislocations d'alliages Ni-Cr-Fe, phénomène dont on a pu déterminer l'énergie d'activation.

Le phénomène Portevin-Le Chatelier illustre sur la courbe de traction une instabilité mécanique qui peut avoir des causes diverses à l'échelle des mouvements d'atomes ([1]). Nous avons cherché si un tel phénomène se produisait dans le cas de certains alliages Ni-Cr-Fe.

Le tableau rassemble les compositions des alliages étudiés :

	C.	Cr.	Fe.	Ni.	Cu.	Ti.	Al.	Si.	Mn.	Mg.	P.	S.	N.
A...	0,026	16,5	6,86	Reste	0,19	0,31	0,15	–	0,09	0,013	0,004	0,004	0,036
B...	0,045	15,42	7,30	»	0,05	0,28	0,15	–	0,10	0,014	0,006	0,006	0,034
C...	0,093	16,18	6,75	»	<0,02	0,30	0,19	–	0,14	0,015	0,003	0,003	0,033
D...	0,014	15,5	9,5	»	<0,005	<0,05	<0,01	<0,3	<0,05	<0,2	0,002	0,002	0,001

Les alliages A, B et C proviennent de coulées industrielles tandis que l'alliage D a été préparé par fusion sous vide. La plupart des essais ont porté sur l'état trempé à l'eau après mise en solution du carbone et de l'azote par recuit de 2 h à 1150°C sous argon. Les essais de traction ont été effectués sur une micromachine de Chevenard équipée d'un microfour.

Des essais effectués à diverses températures et à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 5,55.10^{-4}\,s^{-1}$ sur l'alliage A trempé ont montré que des crochets apparaissent sur la courbe de traction à partir d'un certain seuil de température. Quand on élève la température de l'essai, les crochets, d'abord visibles seulement près de l'allongement de rupture, deviennent perceptibles de plus en plus près de la limite élastique et gagnent en amplitude et en régularité. Une série d'essais effectués à une vitesse de déformation 10 fois plus petite ($5,55.10^{-5}\,s^{-1}$) a montré que l'apparition des hachures était régie à la fois par la température T de l'essai et la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$.

Les conditions d'apparition du phénomène Portevin-Le Chatelier ont été alors étudiées plus systématiquement en faisant varier la vitesse de déformation de $5,55.10^{-5}\,s^{-1}$ à $3,33.10^{-3}\,s^{-1}$ (rapport 60) et en déterminant pour chaque valeur de $\dot{\varepsilon}$ la température minimale T nécessaire pour que des crochets soient perceptibles sur la courbe de traction. La figure 1 montre que $\log(\dot{\varepsilon})$ est une fonction linéaire de $1/T$ pour l'alliage A comme pour les alliages C et D. De plus ces trois droites sont

parallèles. Il semble raisonnable d'attribuer le déplacement de la limite d'apparition entre les alliages A et B à la variation de la teneur en carbone.

La comparaison avec l'alliage D est plus délicate car ce dernier ne se distingue pas seulement par ses très faibles teneurs en carbone et azote. On constate au microscope optique l'absence d'inclusions de carbonitrure Ti (C, N) qui dans les alliages A, B et C fixent une partie non négligeable du carbone et de l'azote. Il est cependant vraisemblable que la forte variation de la teneur en azote est la cause principale de la translation de la limite d'apparition entre les alliages A et D. Ainsi une diminution de la teneur en (C + N)

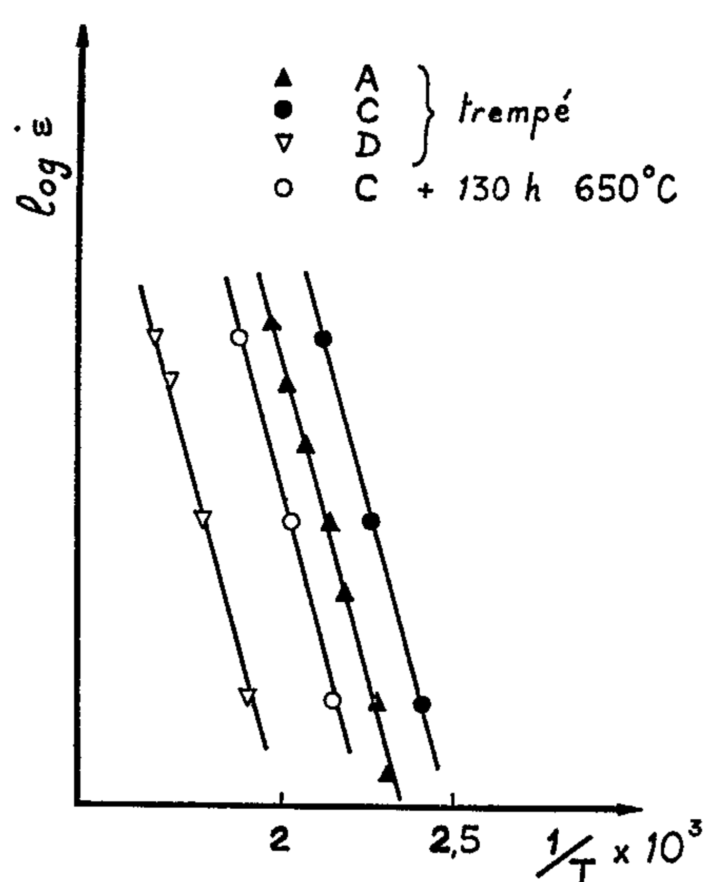


Fig. 1.

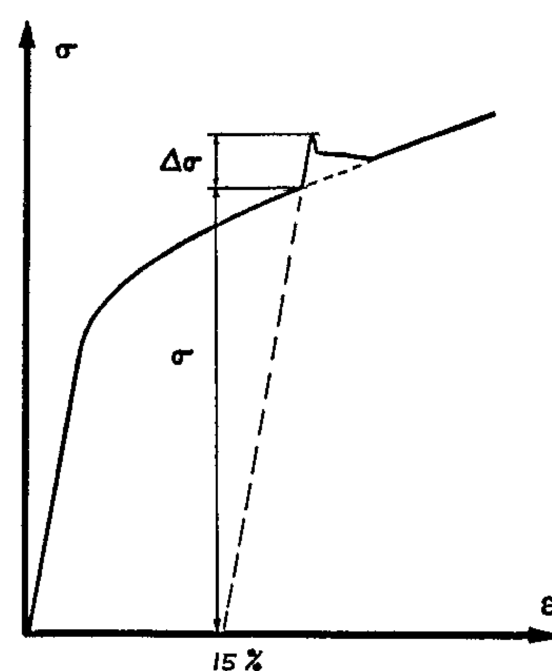


Fig. 2.

Fig. 1. — Limite d'apparition du phénomène Portevin-Le Chatelier.

Fig. 2. — Schéma de l'effet de vieillissement sous tension.

déplacerait à $\dot{\varepsilon}$ constant, la limite d'apparition du phénomène Portevin-Le Chatelier vers les températures plus élevées.

Pour confirmer cette hypothèse, l'alliage C a été réchauffé 130 h à 650°C. La microscopie électronique montre qu'un tel traitement provoque une abondante précipitation de carbures de chrome Cr_7C_3 aux joints de grain et dans les plans de glissement de la matrice. La figure 1 montre qu'un tel appauvrissement de la matrice entraîne un déplacement de la limite d'apparition du phénomène Portevin-Le Chatelier vers les hautes températures.

Le seuil d'apparition du phénomène Portevin-Le Chatelier correspond donc expérimentalement à une relation de la forme

$$\dot{\varepsilon} = K e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Le phénomène semble donc régi par une énergie d'activation

$$Q = 24\,000 \text{ cal/at-g},$$

compatible avec les valeurs admises pour l'énergie d'activation de la diffusion du carbone ou de l'azote dans une matrice austénitique à base de nickel (2).

La ségrégation des atomes de carbone et d'azote aux dislocations provoquerait un effet d'ancrage venant perturber le mécanisme d'écrouissage. Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, un élément d'addition en substitution (chrome ou niobium) est souvent considéré responsable du freinage des dislocations [(3), (4)]. En outre, plusieurs études récentes ont mis en évidence le rôle de l'hydrogène introduit dans du nickel pur par chargement cathodique [(5), (6)].

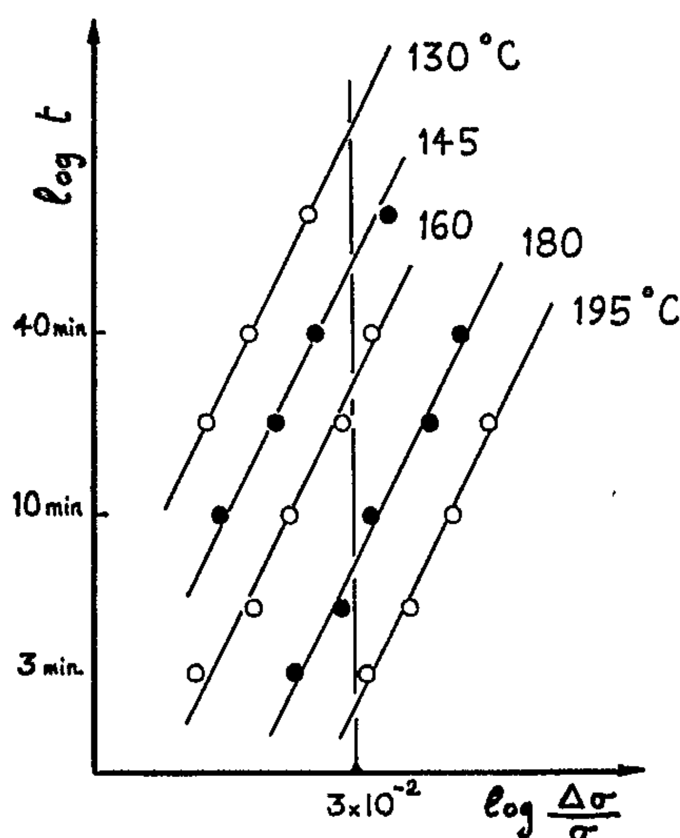


Fig. 3.

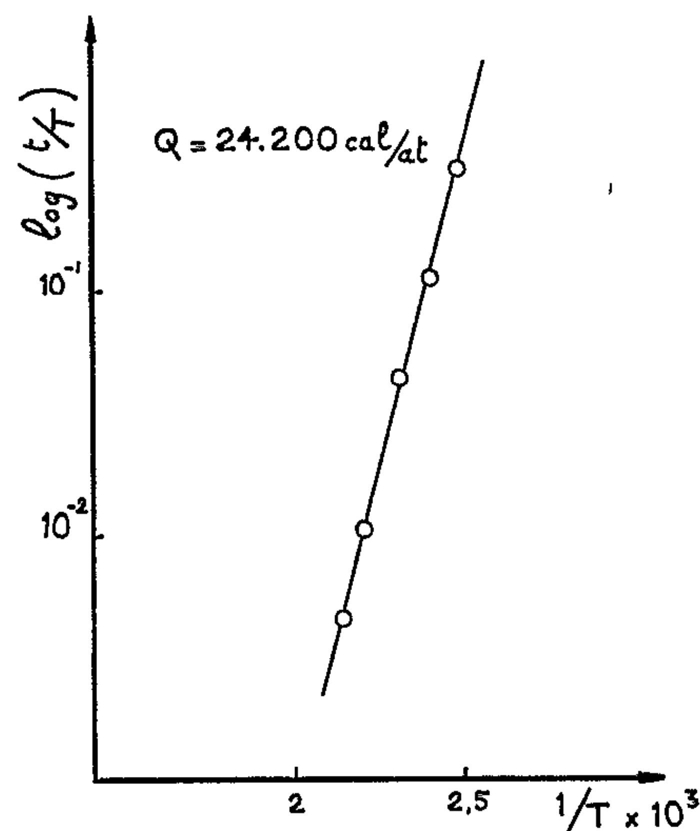


Fig. 4.

Fig. 3. — Évolution du durcissement $\Delta\sigma/\sigma$ en fonction du temps à diverses températures.

Fig. 4. — Énergie d'activation associée au vieillissement.

Dans le but de confirmer l'hypothèse d'un phénomène Portevin-Le Chatelier dû à un vieillissement sous contrainte dynamique, nous avons effectué des essais de vieillissement sous contrainte statique.

Ces essais ont porté sur l'alliage B trempé. Une microéprouvette est déformée de 20 % (avec $\dot{\varepsilon} = 1{,}115.10^{-3}\ s^{-1}$) à une température telle que le phénomène Portevin-Le Chatelier n'apparaît pas. La traction est alors interrompue et l'éprouvette est soumise à un vieillissement sous charge dans le microfour de la machine de traction. Après un temps t, la traction est reprise à la même température, et l'on observe un crochet suivi d'un palier ou même d'une chute de contrainte avant que la courbe ne continue dans le prolongement de la courbe initiale (*fig.* 2).

La figure 3 représente l'évolution du durcissement $\Delta\sigma/\sigma$ en fonction du temps de vieillissement à diverses températures. Le vieillissement étant effectué sous contrainte, il n'y a pas à prendre en considération le léger crochet observé pour les métaux CFC purs après un cycle décharge-recharge (7).

Pour déterminer l'énergie d'activation associée au vieillissement sous contrainte, nous avons porté log (t/T) en fonction de $1/T$, t étant le temps nécessaire à la température T pour obtenir un durcissement fixé arbitrairement à $\Delta\sigma/\sigma = 3.10^{-2}$ (*fig.* 2). Les points expérimentaux s'alignent sur une droite de pente $Q = 24\,200$ cal/at-g, valeur très peu différente de celle déduite du phénomène Portevin-Le Chatelier.

En conclusion, les alliages nickel-chrome-fer étudiés présentent une sensibilité au vieillissement sous contrainte dynamique ou statique. Ces deux phénomènes semblent être régis dans le domaine de températures étudié (130-350°C) par la diffusion du carbone et de l'azote. Le phénomène Portevin-Le Chatelier est également observable à des températures élevées (700°C) pour lesquelles le blocage des dislocations pourrait être provoqué par une véritable précipitation de carbures de chrome.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) J. Simon, J. Caisso, J. Guillot et P. Violan, *Mém. scient. Rev. Métallurgie*, 61, 1964, p. 841.
(2) C. Leymonie, *Les radiotraceurs en métallurgie physique*, Dunod, Paris, 1960.
(3) J. T. Barnby, *J. Iron and Steel Inst.*, 203, 1965, p. 392.
(4) R. Sumerling et J. Nutting, *J. Iron and Steel Inst.*, 203, 1965, p. 398.
(5) T. Boniszewski et G. C. Smith, *Acta Metallurgica*, 11, 1963, p. 165.
(6) B. A. Wilcox et G. C. Smith, *Acta Metallurgica*, 12, 1964, p. 371.
(7) P. Haasen et A. Kelly, *Acta Metallurgica*, 5, 1957, p. 192.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Formation des dislocations aux joints de flexion dans le fer* [1]. Note (*) de M. **Jacques Gouzou**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'on éloigne une dislocation d'un joint de flexion par l'action d'une contrainte suffisante, on provoque l'apparition d'une zone à haute densité d'énergie auprès de l'emplacement primitif de la dislocation enlevée au joint. On admet que cette zone à haute énergie donne naissance à un dipôle de dislocations coin. Si l'équidistance du joint de flexion est favorable et si les contraintes appliquées sont suffisantes, les deux dislocations formant le dipôle peuvent s'éloigner du joint, provoquant ainsi la réapparition de la zone à haute énergie. Ce mécanisme constitue donc une source à fonctionnement cyclique, chaque cycle donnant lieu à l'émission de deux dislocations coin.

On sait que le problème des déformations plastiques ne peut être traité sans tenir compte de l'existence d'un processus de multiplication des dislocations. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer leur formation, mécanismes dont le plus connu est la source de Frank-Read. Au cours des dernières années, divers auteurs [2] à [4], ont expliqué la loi

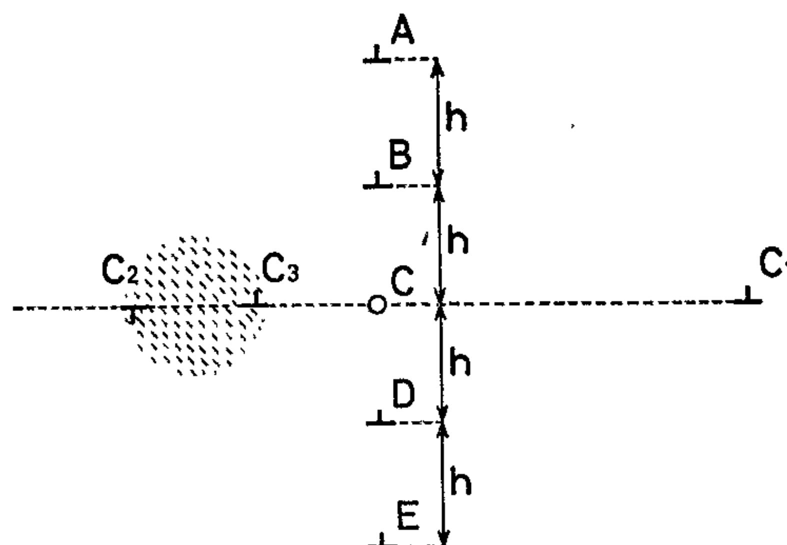


Fig. 1. — Mécanisme proposé pour la formation de dislocations dans le voisinage d'un joint de flexion.

de Petch en admettant que les frontières de grains pouvaient être considérées comme des réservoirs de dislocations. Il est donc intéressant d'examiner par quel mécanisme une frontière de grains peut donner naissance à des dislocations.

On considère un joint de flexion, d'équidistance h (*fig.* 1), dont une dislocation, par exemple C, a été éloignée par une contrainte suffisante et se trouve, par l'effet de cette contrainte, en un point C_1 où elle n'exerce plus qu'une action négligeable. Dans son état initial, ce joint de flexion formait une configuration stable, correspondant à un minimum d'énergie de déformation. Pour déplacer la dislocation de C en C_1, il a fallu dépenser une certaine énergie ($\sim 2{,}5.10^{-4}$ erg/cm). Cette énergie a été introduite dans

le système et on la retrouve sous la forme d'une zone à haute densité d'énergie, située à peu de distance de l'emplacement primitif de la dislocation arrachée au joint (zone hachurée de la figure 1).

Nous admettons que cette zone à haute énergie donne naissance à un dipôle, formé par deux dislocations coin de signes contraires, C_2 et C_3, et dont l'énergie correspond à l'énergie introduite dans le système par l'éloignement de la dislocation C_1. La figure 2, établie pour un joint de flexion d'équidistance égale à 10^{-6} cm, donne les courbes d'égale densité d'énergie après éloignement de la dislocation centrale, et montre qu'il existe une zone à haute énergie à gauche du joint, et une zone à très faible densité d'énergie à droite.

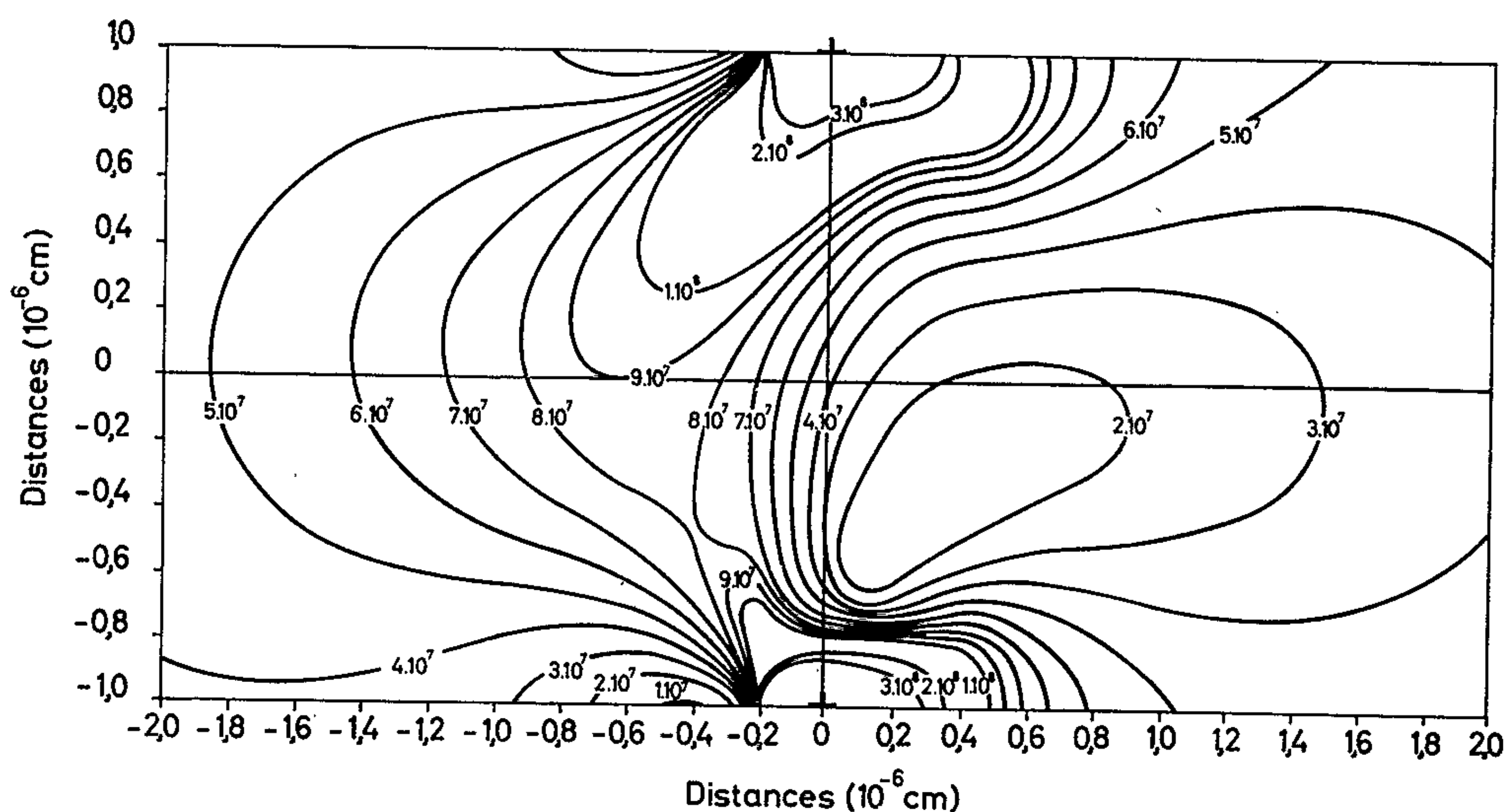


Fig. 2. — Courbes d'égale densité d'énergie après éloignement de la dislocation centrale d'un joint de flexion d'équidistance égale à 10^{-6} cm, les contraintes nécessaires au départ de la dislocation étant maintenues après son éloignement. Densités d'énergie en ergs par centimètre cube.

Le dipôle étant formé, chacune des dislocations qui le constituent est soumise à trois forces : celle exercée par le joint de flexion, celle exercée par l'autre dislocation du dipôle, qui tend à rapprocher les deux dislocations l'une de l'autre, et celle exercée par les contraintes extérieures, qui tend à les éloigner l'une de l'autre. Dans le cas de la dislocation C_3, par exemple, la contrainte tangentielle τ_3 résultant de l'action de ces trois forces est donnée par

$$(1) \qquad \tau_3 = \tau_a + \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \left[\frac{\pi^2 x_3}{2h^2} \frac{\cosh\left(\frac{2\pi x_3}{h}\right) - 1}{\sinh^4\left(\frac{\pi x_3}{h}\right)} - \frac{1}{x_3} + \frac{1}{x_2 - x_3} \right],$$

τ_a désignant la contrainte appliquée dans le plan de glissement, μ le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson, b le vecteur de Burgers, x_2 et x_3 les

abscisses des dislocations C_2 et C_3. On aurait une relation analogue pour la dislocation C_2. Ces deux relations montrent qu'il est nécessaire que les contraintes appliquées atteignent un certain niveau pour que la stabilité du dipôle soit assurée. Cette condition de stabilité s'exprime par la courbe A de la figure 3 : la contrainte nécessaire à la stabilité du dipôle augmente avec l'équidistance h. Par contre, la contrainte tangentielle à mettre en jeu

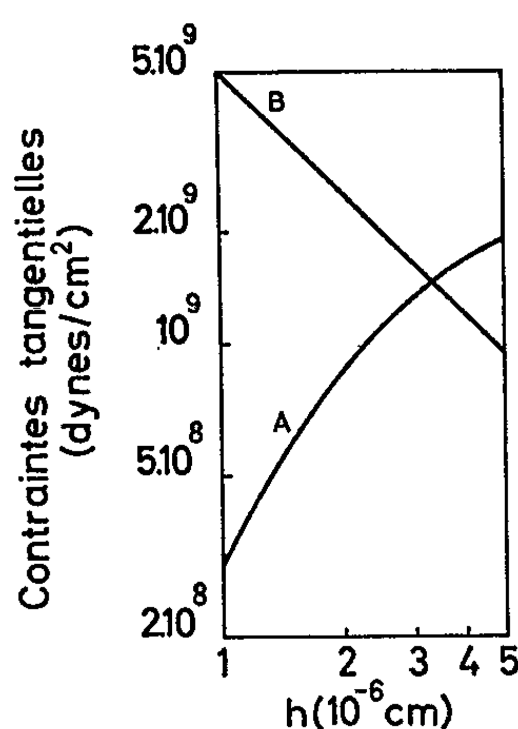


Fig. 3.

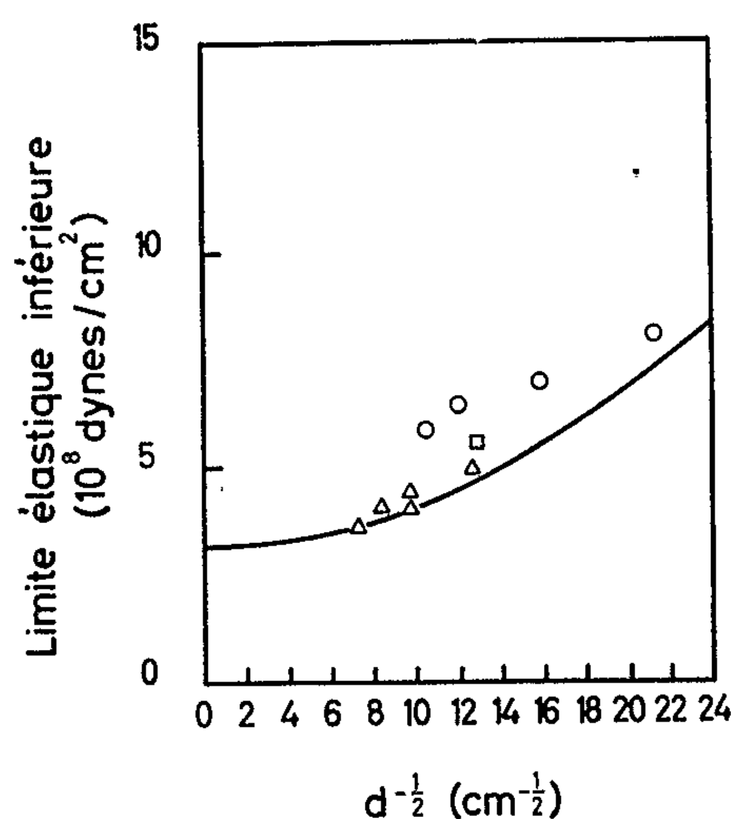


Fig. 4.

Fig. 3. — Équilibre d'un dipôle de dislocations coin à proximité d'un joint de flexion, en fonction de l'écartement h des dislocations constituant le joint :
A, contrainte tangentielle assurant la stabilité du dipôle;
B, contrainte tangentielle à mettre en jeu pour libérer la première dislocation.

Fig. 4. — Variation de la limite élastique inférieure avec la grosseur du grain dans le fer pur. Comparaison de la loi théorique basée sur la génération des dislocations aux joints, et de résultats expérimentaux récents :
○ Cood et Petch [7] : fer de Suède traité à l'hydrogène humide jusqu'à la disparition du yield point;
△ Smith, Kranzlein et Burton [8] } fer de zone fondue traité à l'hydrogène humide.
□ Christ, Burton et Smith [9] }

pour arracher la première dislocation décroît lorsqu'on augmente l'équidistance h (droite B). Pour qu'un joint de flexion puisse jouer le rôle de source de dislocations, il est nécessaire que la contrainte soit assez élevée à la fois pour arracher une dislocation au joint et pour assurer la stabilité du dipôle. Les joints de flexion correspondant à l'intersection des courbes A et B, c'est-à-dire ceux dont l'équidistance est voisine de $3{,}35.10^{-6}$ cm, seront ceux pour lesquels le dipôle se formera le plus facilement. Si la contrainte appliquée dépasse la contrainte de stabilité, les deux dislocations constituant le dipôle s'éloignent l'une et l'autre du joint, permettant ainsi la réapparition de la zone à haute énergie et la formation d'un nouveau dipôle.

Le mécanisme proposé constitue donc une source à fonctionnement cyclique, chaque cycle donnant lieu à l'émission de deux dislocations coin.

Si l'on admet, conformément aux observations de Stein et Low (5), de Johnston et Gilman (6), que la vitesse v d'une dislocation est liée à la contrainte tangentielle appliquée par une relation du type

$$v = \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^m, \quad (2)$$

où τ_0 est la contrainte à appliquer pour que la dislocation se déplace à la vitesse de 1 cm/s, et où l'exposant m est fonction du métal, de son état structural et de la température de l'essai, il est possible de calculer le temps nécessaire à l'émission d'un dipôle de dislocations sous une contrainte donnée. En admettant $\tau_0 = 1{,}92.10^8$ dynes/cm^2 et $m = 18$, valeurs suggérées par l'étude des microdéformations, et en tenant compte de ce que les contraintes nécessaires à la formation des dislocations sont plus élevées que celles nécessaires à leur déplacement dans le grain, on peut calculer la relation théorique entre la limite élastique inférieure et la grosseur du grain dans le fer. Cette relation théorique, reproduite à la figure 4, n'est pas une loi en $d^{-1/2}$, mais en d^{-1}. La figure 4 reproduit également des résultats expérimentaux récents obtenus à l'aide de fer de Suède ou de fer de zone fondue traités à l'hydrogène humide. On observe un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

L'analyse de la zone à haute énergie et le calcul des conditions de stabilité du dipôle ont été faits dans le cas particulier du fer. Cependant, il n'est pas impossible que les joints de flexion jouent également le rôle de générateurs de dislocations dans les autres métaux de réseau cubique centré et même, éventuellement, dans d'autres réseaux.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.

(2) C. Crussard, 6e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1962, p. 1.

(3) J. C. M. Li, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 239.

(4) J. Gouzou, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 785.

(5) D. F. Stein et J. R. Low, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 362.

(6) W. G. Johnston et J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 129.

(7) I. Codd et N. J. Petch, *Phil. Mag.*, 5, 1960, p. 30.

(8) G. V. Smith, P. M. Kranzlein et M. S. Burton, *Trans. A. S. M.*, 56, 1963, p. 701.

(9) B. W. Christ, M. S. Burton et G. V. Smith, *Report to American Iron and Steel Institute*, 1964.

(*Centre National de Recherches métallurgiques,
Abbaye du Val Benoit, Liège, Belgique.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Étude thermodynamique du système mercure-bismuth*. Note (*) de Mme **Georgette Petot-Ervas**, MM. **Pierre Desré** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par voie électrochimique du système mercure-bismuth, entre — 35,4 et + 69,5°C, conduit au tracé du diagramme d'équilibre de phases dans cet intervalle de températures et permet d'atteindre les grandeurs thermodynamiques partielles du bismuth en solution diluée dans le mercure.

La force électromotrice des piles répondant au schéma $\langle Bi \rangle / Bi^{+++} / ((Bi))_{Hg}$ est liée à l'activité du bismuth en solution dans le mercure par la relation

$$(1) \qquad \bar{G}_{((Bi))_{Hg}} - G^{0}_{\langle Bi \rangle} = \overline{\Delta G}_{((Bi))_{Hg}} = RT \ln a_{((Bi))_{Hg}} = -3\,FE.$$

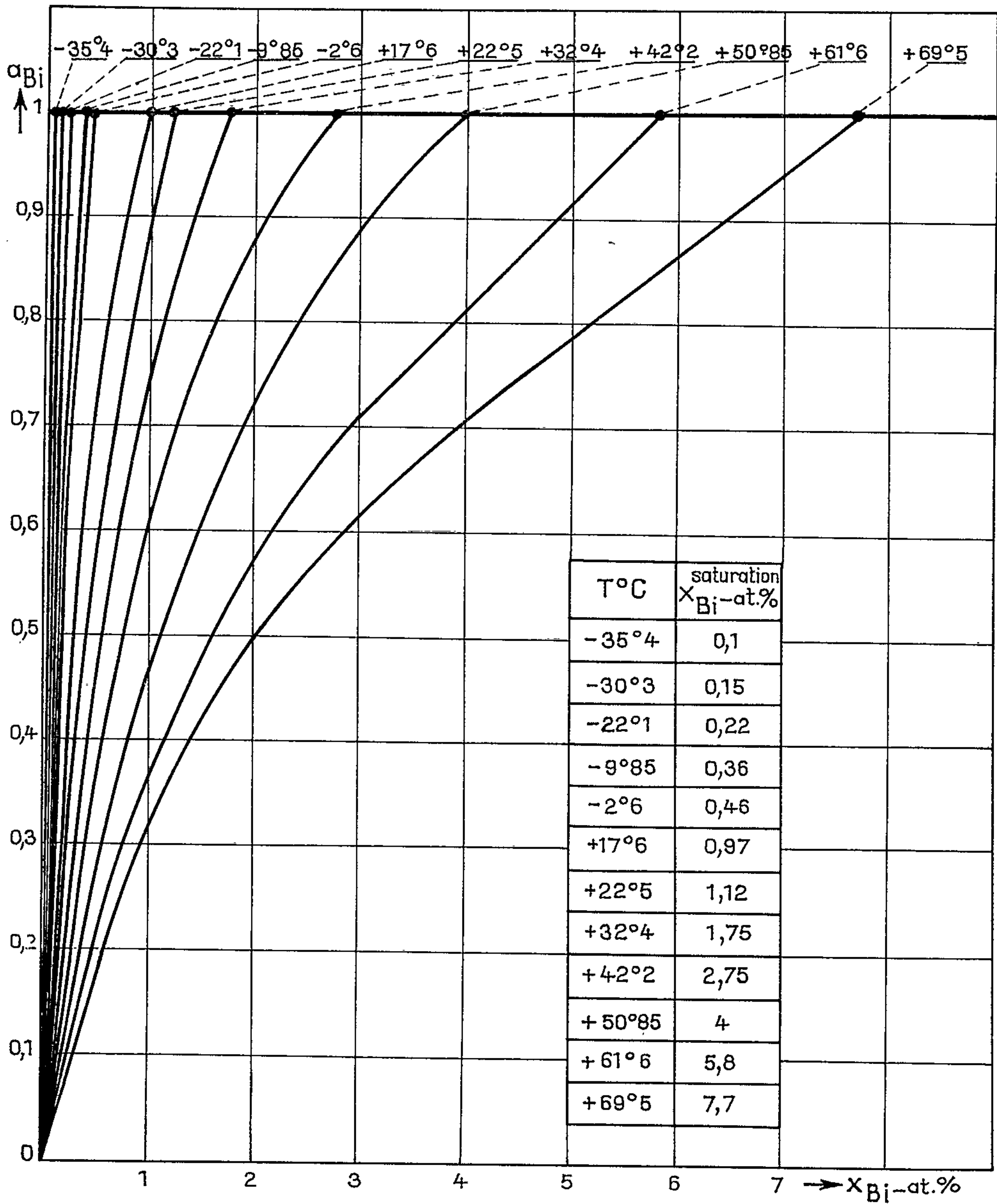
Le dispositif de mesure comporte une batterie de tubes de verre Pyrex contenant les alliages étudiés, submergés par l'électrolyte dans lequel plonge en outre, l'électrode de référence; les jonctions électriques sont assurées par des fils de tantale. L'électrolyte renferme 5 % de NH_4Cl et 0,1 % de $BiCl_3$ dissous dans l'eau ou dans l'eutectique OH_2-LiCl selon que les mesures doivent être effectuées à température supérieure ou inférieure à 0°C.

Les paliers de température sont réalisés grâce à un ultra-thermostat dans le premier cas et au moyen d'un cryostat, dans le deuxième; tous deux assurent une régulation à ± 0,02°C. Le pH de la solution est fixé à la valeur 3.

Des mesures de deux types ont été effectuées :

1° Ayant fixé la température, nous avons suivi l'évolution de la f. é. m. avec la concentration, ce qui nous permet, d'après la relation (1), de représenter l'activité du bismuth en fonction de la fraction molaire de celui-ci (*fig.* 1). Dans l'intervalle de température considéré, la tension mesurée à la saturation est de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures ($E \simeq 0$), le métal qui précipite est donc du bismuth pratiquement pur; ceci confirme le tracé du diagramme de phases retenu par Hansen [1] et présentant un solidus, confondu avec l'axe du corps pur. De plus, les brisures observées sur les courbes d'activité (*fig.* 1) lors de la précipitation du premier cristal permettent un tracé du liquidus entre — 35,4 et + 69,5°C. Pour des températures inférieures à — 35,4°C le domaine de solution liquide devient très peu étendu, les courbes précédentes sont inexploitables, nous avons cependant vérifié jusqu'à — 39,0°C que les tensions entre l'électrode de référence et les électrodes saturées en bismuth restaient nulles.

2° Pour 14 compositions d'alliages, on a suivi l'évolution de la f. é. m. en fonction de la température. L'application de la relation (1) permet de



T°C	saturation x_{Bi}-at.%
−35°4	0,1
−30°3	0,15
−22°1	0,22
−9°85	0,36
−2°6	0,46
+17°6	0,97
+22°5	1,12
+32°4	1,75
+42°2	2,75
+50°85	4
+61°6	5,8
+69°5	7,7

Fig. 1.

représenter graphiquement les fonctions $\ln a = f(1/T)$ et $T \ln a = f(T)$; nous obtenons deux familles de droites dont les pentes expriment respectivement $\overline{\Delta H}_{((Bi))_{Hg}}$ et $\overline{\Delta S}_{((Bi))_{Hg}}$.

Sur les figures 2 et 3 on a représenté respéctivement

$$\overline{\Delta H}_{((Bi))_{Hg}} = f(x_{((Bi))_{Hg}}) \qquad \text{et} \qquad \overline{\Delta S}^{xs}_{((Bi))_{Hg}} = f(x_{((Bi))_{Hg}}),$$

et déterminé par extrapolation :

$$\overline{\Delta H}^{\infty}_{((Bi))_{Hg}} = 5\,250 \pm 150 \text{ cal/at} - \text{g},$$

$$\overline{\Delta S}^{xs\,\infty}_{((Bi))_{Hg}} = 7,7 \quad \pm 0,5 \text{ ue}.$$

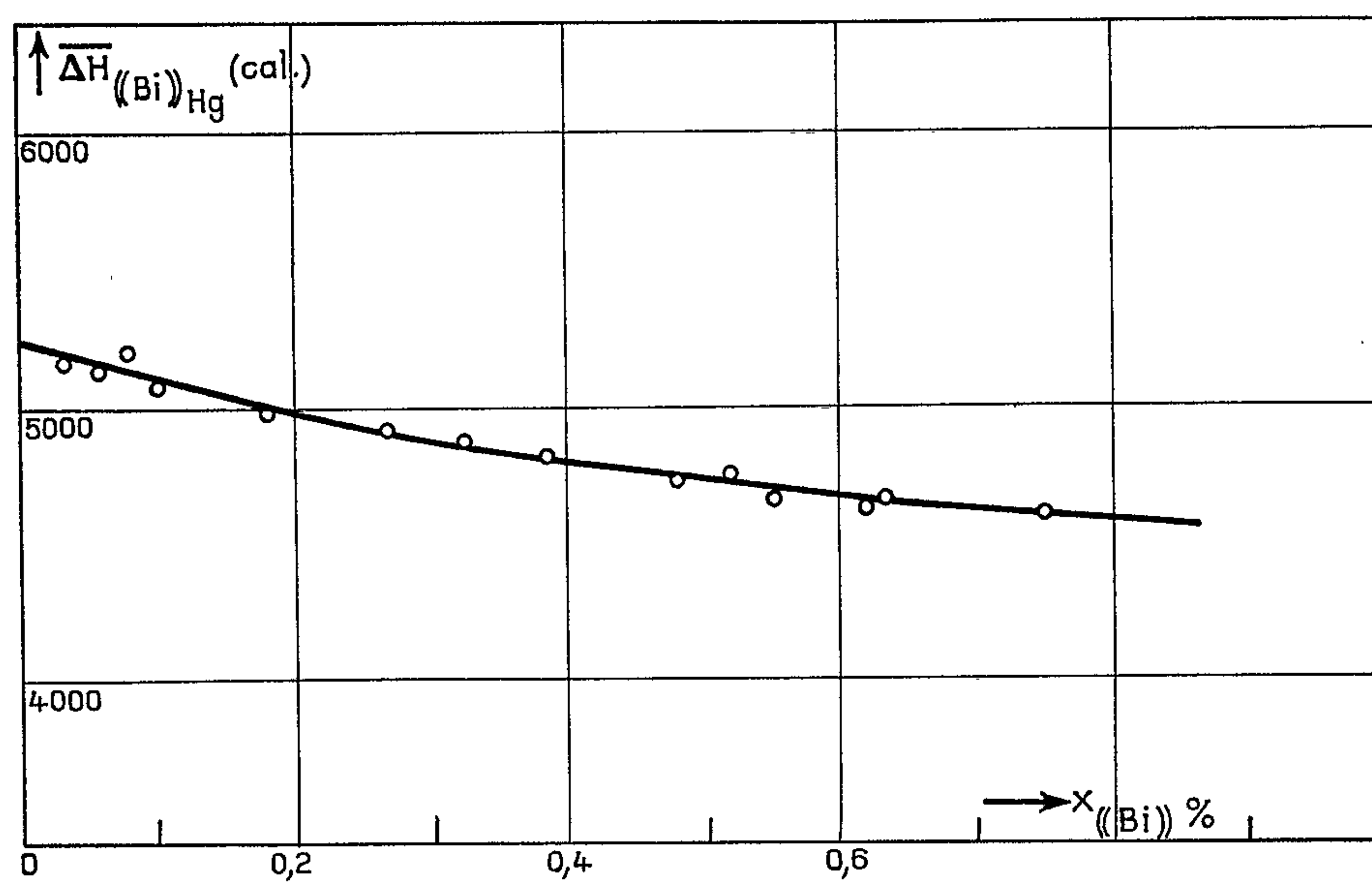


Fig. 2.

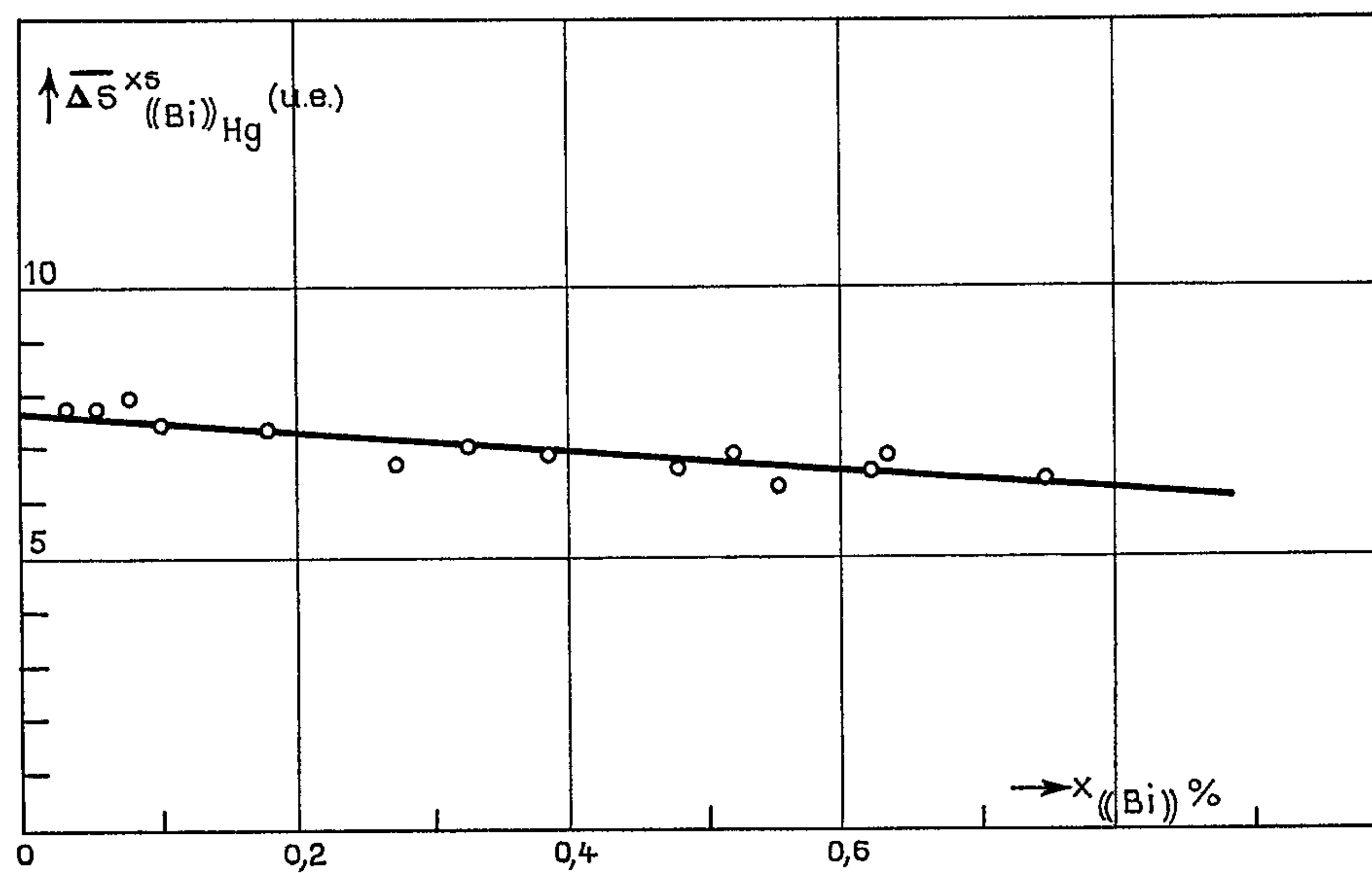


Fig. 3.

La mesure des f. é. m. des alliages bismuth-mercure nous a permis d'atteindre les grandeurs thermodynamiques partielles du bismuth en solution diluée dans le mercure, et de compléter le tracé du diagramme de phases dans le domaine des basses températures.

Enfin l'application des principes d'estimation des température et composition eutectiques développés par nous-mêmes dans un précédent

travail [2], fixe, avec une précision que ne permettaient pas d'espérer les méthodes expérimentales, les coordonnées de l'eutectique :

$$x^{E}_{((\mathrm{Bi}))_{\mathrm{Hg}}} = 0{,}000\,72 \pm 0{,}000\,04$$
$$-39^{\circ}14 < T_E < -39^{\circ}07.$$

(*) Séance du 27 septembre 1965.

[1] M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958.

[2] *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3128.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, 18, rue Hoche, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation cationique du méthylènecyclobutane.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi** et **Jean Brossas**, transmise par M. Georges Champetier.

La polymérisation des méthylènes cycloalcanes a été peu étudiée, nous avons choisi le méthylènecyclobutane comme modèle de monomère. La polymérisation suivant un processus cationique a donné un oligomère à chaîne principale polyméthylénique avec des groupes latéraux cyclobutaniques. Ce polymère permet d'examiner l'influence que peut exercer la tension des cycles en C_4 sur la chaîne macromoléculaire.

Parmi les méthylènecyclanes, seul le monomère correspondant au cyclohexane a fait l'objet de recherches ([1]), tandis que la polymérisation du cyclobutène ([2]) ne présente que peu de rapports avec l'objet du présent travail. Les monomères dérivés des cyclanes en C_3, C_4 ou C_5 doivent conduire à des enchaînements macromoléculaires utiles à l'avancement d'autres travaux ([3]).

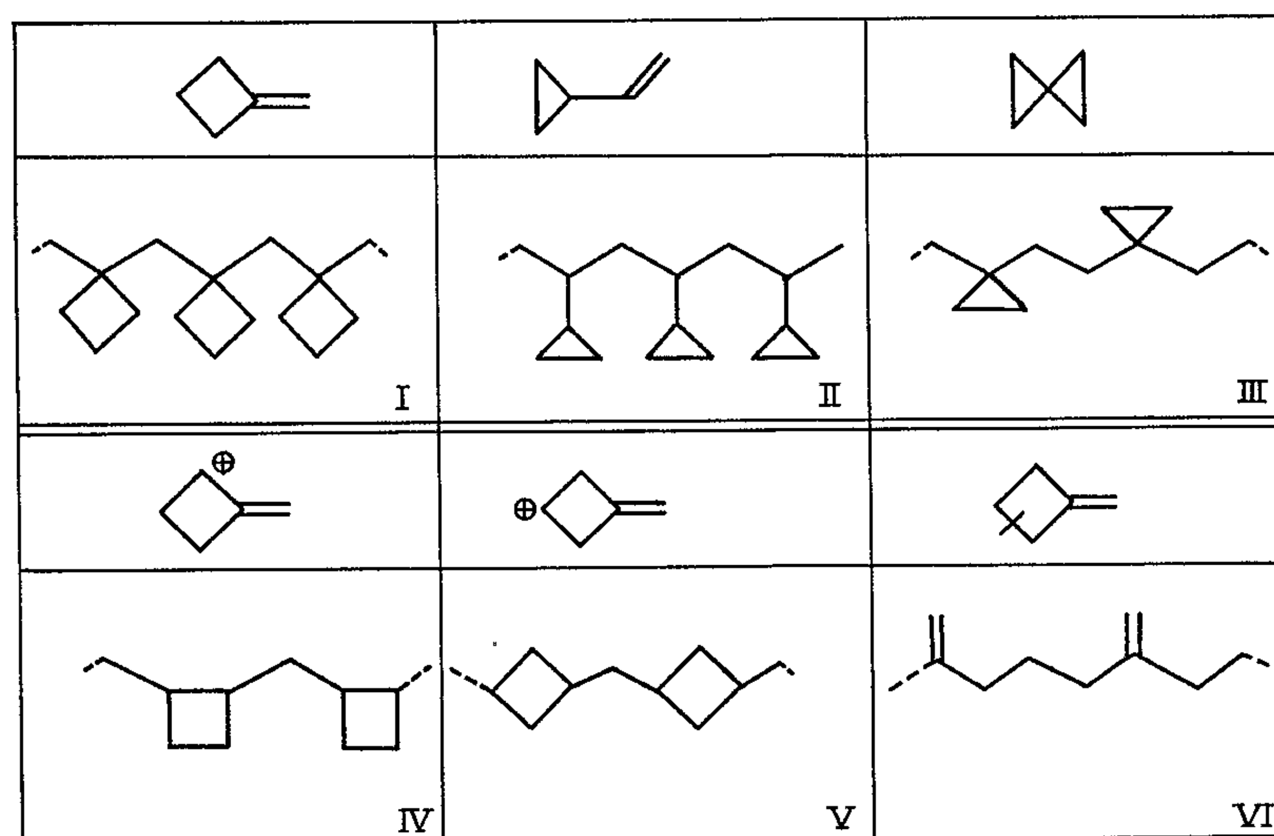


Fig. 1.

Le méthylènecyclobutane ([4]) est le premier exemple d'une série de monomères dont nous avons entrepris l'étude. Divers processus de polymérisation ont été essayés (radicalaires, anioniques, etc.), seule jusqu'à présent la polymérisation cationique a donné des taux de conversion appréciables; toutefois l'emploi d'un système anionique coordiné n'est pas exclu. Plusieurs couples « solvant-catalyseur » ont été utilisés : ils sont constitués par le cyclohexane, le chlorure de méthyle ou le chlorure de méthylène avec le chlorure d'aluminium, le tétrachlorure de titane, le chlorure stannique ou le trifluorure de bore. Les solvants et les cata-

lyseurs étaient soigneusement purifiés, cependant dans certains cas il a été reconnu que des traces d'humidité pouvaient être utiles au démarrage de la polymérisation ([5]). Le taux de conversion est de 20 % par rapport au monomère.

Le polymère se présente sous forme d'une poudre incolore, se rassemblant par fusion en une masse compacte translucide. Par évaporation des solutions (C_6H_6, $HCCl_3$, C_4H_8O, etc.) nous avons obtenu des films souples et transparents. La détermination de la grandeur moléculaire par la méthode de diffusion de la lumière a donné des masses moyennes de

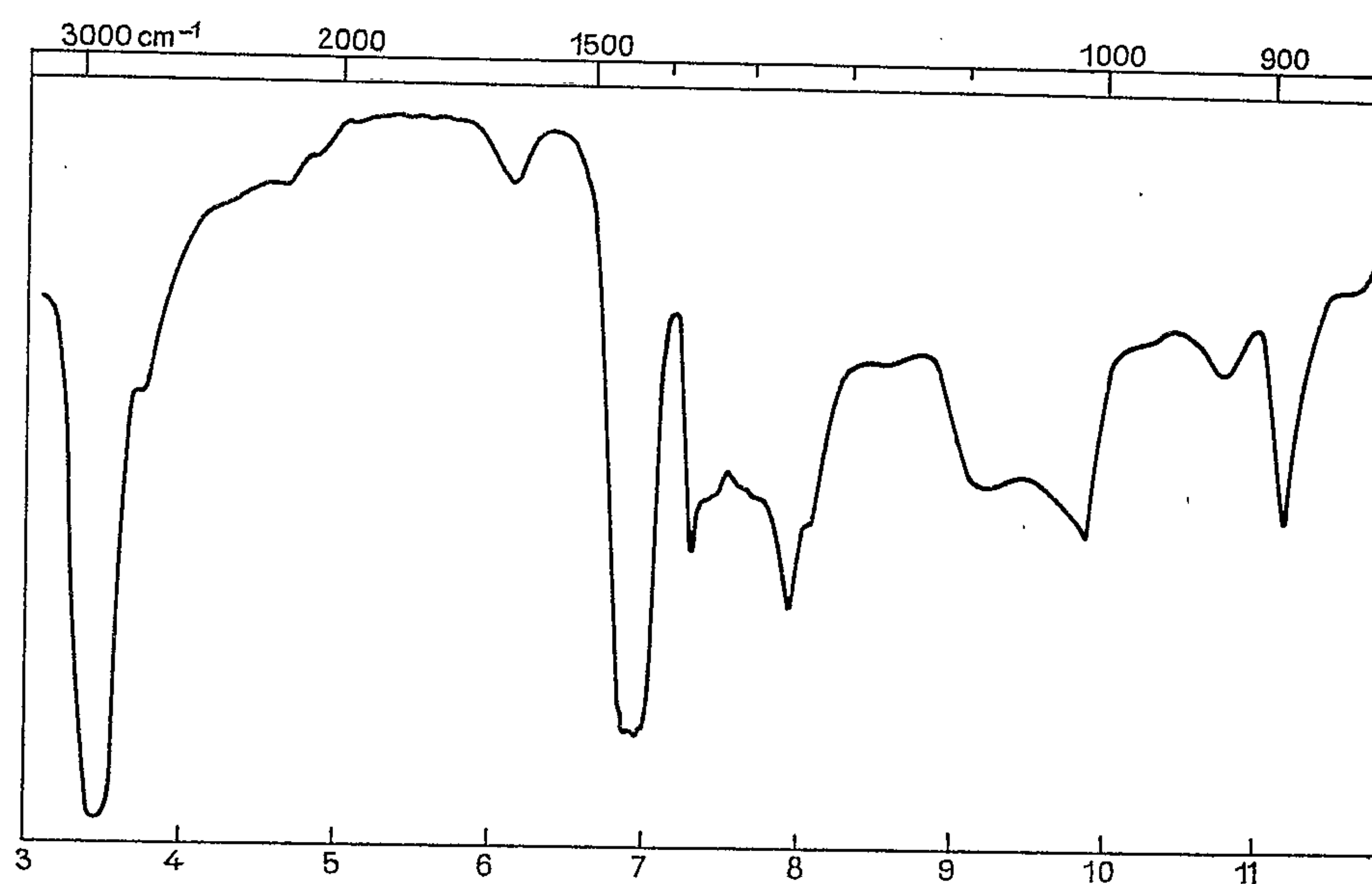


Fig. 2. — Spectre infrarouge.

l'ordre de 1200-1500. L'obtention d'un oligomère était prévisible dans les conditions utilisées, des masses moléculaires élevées sont attendues de nouvelles expériences en cours.

Il est possible d'envisager la polymérisation simple du méthylènecyclobutane conduisant au polymère du type (I); cependant il n'est pas exclu *a priori* que le monomère subisse des transformations telles que la régression du cycle ce qui conduirait au polymère (II) ou telles que la formation de spiropentane ce qui donnerait le polymère (III). Le monomère peut donner lieu à un départ d'ion hydrure (Hydride Shift) ce qui aboutirait aux polymères (IV) ou (V). Enfin il n'est pas possible de négliger l'hypothèse d'une réaction d'ouverture du cycle en C_4 qui conduirait, par exemple, à des polymères renfermant des séquences du type (VI).

Le schéma d'ensemble de la polymérisation du méthylènecyclobutane n'est donc pas simple, d'autant que les monomères dont la formation en cours de réaction est envisagée peuvent donner lieu à des homopolymérisations, voire à des copolymérisations. Sachant que les probabilités

de formation de certaines structures telles que [(III) ou (IV)] sont peu importantes, il était nécessaire de rassembler les données expérimentales concernant les réactions secondaires.

Les microdéterminations classiques confirment bien la formule brute $(C_5H_8)_n$ du polymère obtenu. La spectroscopie infrarouge montre une bande d'absorption entre 920 et 930 cm^{-1}. D'après G. Chiurdoglu ([6]), ces pics constituent une présomption en faveur de l'anneau en C_4. Les autres pics se trouvent à 2 900 et 1450 cm^{-6}, et ils caractérisent les liaisons CH et CH_2. L'absorption à 1660 cm^{-1} qui caractérise les doubles liaisons C—C étant absente, il est permis de penser que les séquences du type (VI) sont en quantité négligeable dans le polymère.

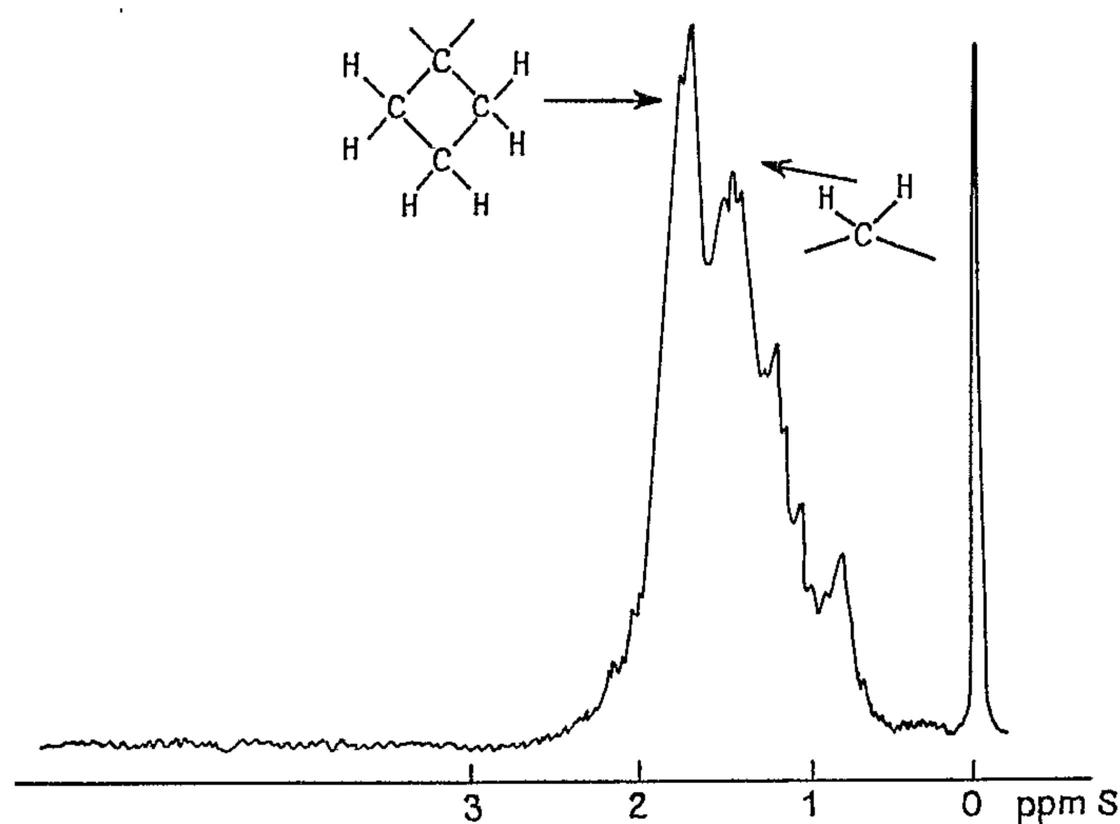


Fig. 3. — Spectre de R. M. N. (C. R. M., Strasbourg).

La R. M. N. donne le spectre (*fig.* 3) qui présente un massif entre $\delta : 0{,}81.10^{-6}$ et $\delta : 1{,}90.10^{-6}$.

Aucun signal notable ne correspond à la résonance de protons cyclopropaniques, ce qui exclut pratiquement la présence de motifs en C_3 dans le polymère, les structures des types (II) et (III) n'interviennent pratiquement pas dans la chaîne du polymère obtenu. Le pic à $\delta : 1{,}75.10^{-6}$ correspond à la résonance des protons méthyléniques du cyclobutane, et celui à $\delta : 1{,}52.10^{-6}$ à celle des protons méthyléniques de la chaîne, ce qui permet de conclure en faveur des structures (I), (IV) et (V); mais aucun pic n'apparaît au-dessus de $\delta : 1{,}75.10^{-6}$, par suite la possibilité de rencontrer des protons cyclobutaniques tertiaires est très faible, et l'hypothèse correspondant aux structures (V) et (IV) est éliminée. La résonance assez faible à $0{,}81.10^{-6}$ proviendrait des protons du méthyle appartenant à l'une des extrémités de l'oligomère. Un léger signal à $\delta : 4{,}6.10^{-6}$, décèlerait la présence en faible quantité de protons méthyléniques, qui pourraient provenir de l'autre extrémité de la chaîne (réaction de termi-

naison). Ces derniers pics ne sont décelables que sur certains polymères, vraisemblablement ceux dont la grandeur moléculaire est la plus faible.

Sur tous les spectres de R. M. N., il apparaît le même massif dentelé pour les mêmes valeurs de δ, l'ensemble des observations, indique que la résonance est due presque uniquement à des protons méthyléniques, ce qui confirme que les structures (II), (III), (IV) et (V) ne représentent pas, dans le cas des expériences décrites, une part appréciable de la chaîne.

Bien que l'étude par des méthodes chimiques des oligomères du type (I) soit peu commode, l'attaque par le brome à froid ($HCCl_3$) a été effectuée; un faible taux de fixation a été constaté, celui-ci correspondrait à l'addition du brome sur une double liaison C—C, probablement en bout de chaîne.

En conclusion, nous avons polymérisé le méthylènecyclobutane et obtenu un oligomère de masse moléculaire moyenne inférieure à 2 000. Cette substance présente une structure polyméthylénique régulière, avec des groupes latéraux cyclobutaniques. Jusqu'à présent peu de réactions secondaires se sont manifestées au cours de ces polymérisations; nous continuons l'étude de ces polymères en particulier dans le cas d'une polymérisation anionique coordinée avec l'espoir d'atteindre de plus grandes masses moléculaires.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) *N. V. Onderzoekings Instituut Research*, Belg. 620-680, 14 novembre 1962.

(2) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti et G. Motroni, *Makromol. Chem.*, 69, 1963, p. 163; G. Dall'Asta et G. Mazzanti, *Ibid.*, 61, 1963, p. 178; G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta et L. Porri, *Ibid.*, 56, 1962, p. 225; G. Natta, G. Dall'Asta et L. Porri, *Ibid.*, 81, 1965, p. 253; T. Shono, T. Morkikawa, R. Okayama et R. Oda, *Ibid.*, 81, 1961, p. 142.

(3) C. Pinazzi et G. Levesque, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3393.

(4) J. M. Conia, P. Leriverend et J. L. Ripoll, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1803.

(5) P. H. Plesh, *The Chemistry of cationic polymerization*, Pergamon Press, Oxford; *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 543; P. H. Plesh et M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3355.

(6) G. Chiurdoglu, Th. Doehaerd et M. Duts, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 70, 1961, p. 542.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du Collège Scientifique Universitaire du Mans, route de Laval, Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polymérisation anionique des lactames.* Note (*) de MM. **Roland Blain** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation de polyamides ayant de très grandes masses moléculaires en utilisant dans des conditions expérimentales normales de polymérisation alcaline : le triéthyl-aluminium comme catalyseur. Remarques sur le mécanisme réactionnel.

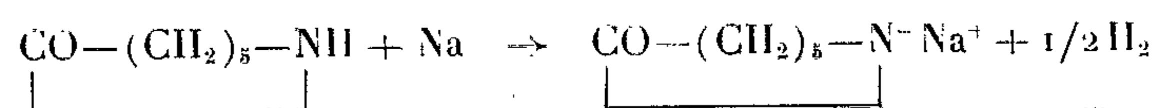
Le polycaprolactame ou polyamide-6 peut être préparé par deux procédés :

a. La polymérisation hydrolytique est le procédé le plus ancien; le monomère est hydrolysé par l'eau en acide aminocaproïque. Le polymère se forme ensuite suivant un mécanisme de polyaddition et de polycondensation.

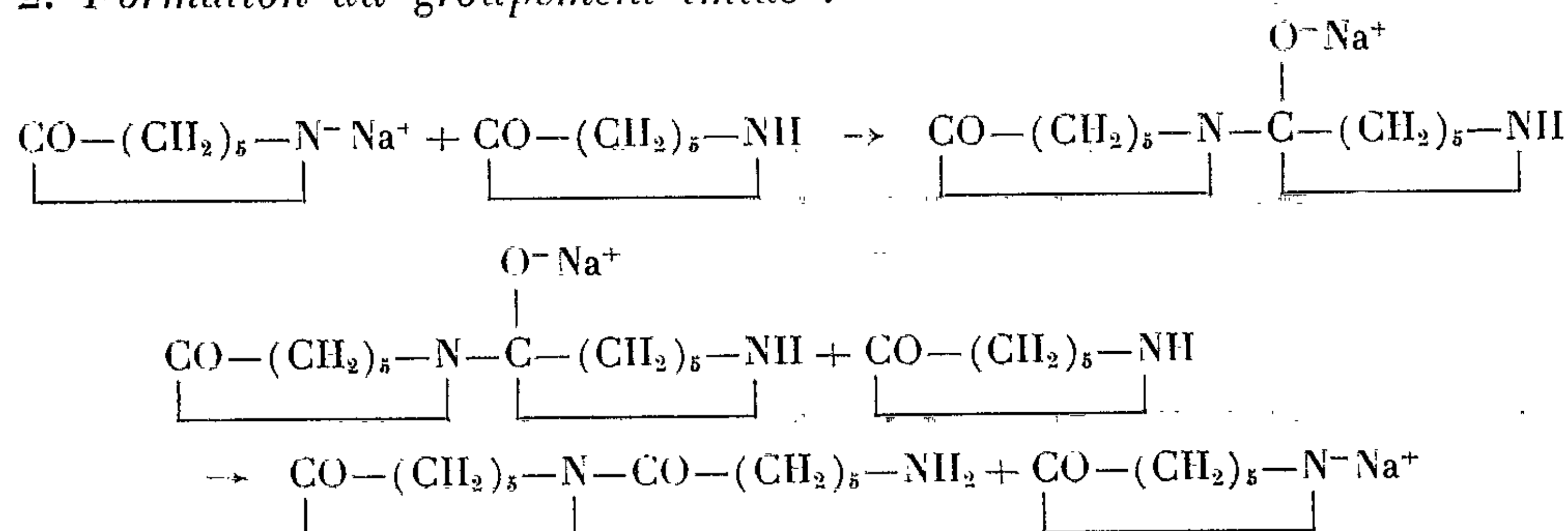
b. La polymérisation alcaline a été signalée en 1941 par Joyce et Ritter ([1]); en milieu anhydre, en présence d'un agent alcalin, la liaison amide de la lactame s'ouvre et les motifs ainsi formés se soudent entre eux.

Le mécanisme de ce dernier mode de polymérisation a fait l'objet de nombreuses études. Le schéma réactionnel actuellement admis a été proposé par l'un de nous ([2]) et O. Wichterle ([3]).

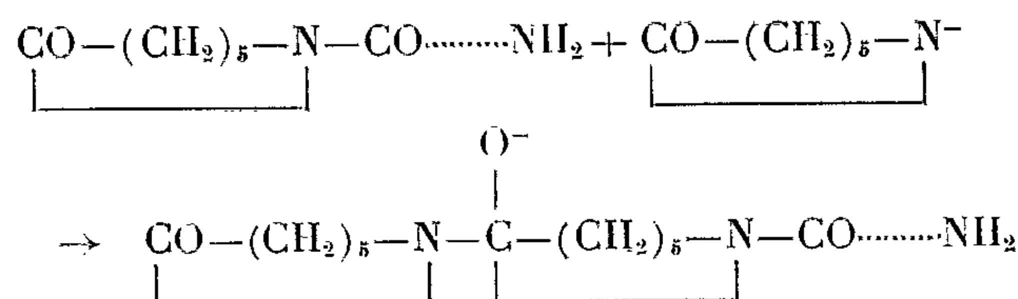
1. *Formation du sel alcalin de la lactame :*

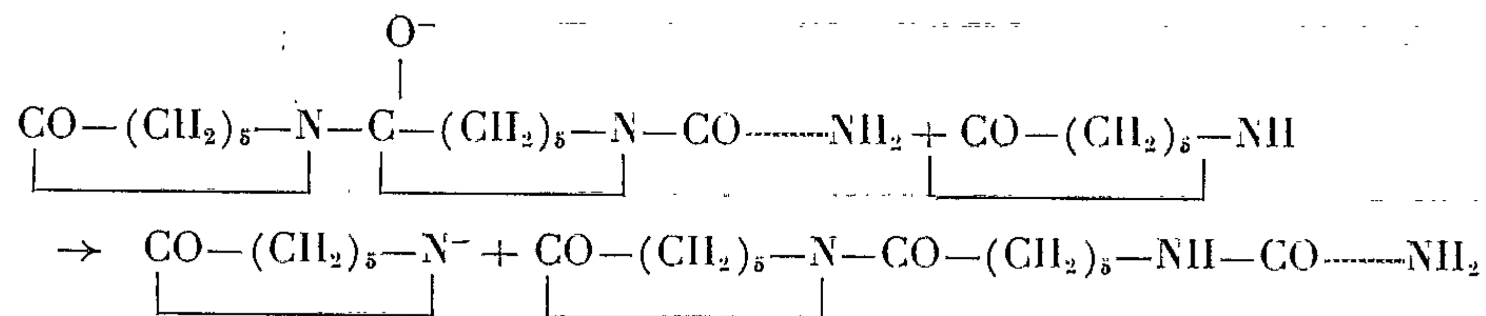


2. *Formation du groupement imide :*



3. *Propagation :*





La découverte de l'action d'amorçage des imides a apporté une preuve importante en faveur de ce mécanisme. Le stade 2 dont la vitesse est déterminante pour l'évolution de la réaction peut être supprimé si l'on introduit avec le monomère et le catalyseur des composés possédant un groupement imide tels que la N-acétylcaprolactame ou susceptibles de former par réaction avec un composant du mélange, ce groupement imide, tels que les chlorures, esters, anhydrides d'acide, etc.

Or nous avons remarqué que le triéthylaluminium est capable d'amorcer la réaction de polymérisation et que les polyamides obtenus ont un poids moléculaire très élevé.

Nous avons utilisé comme monomères, différentes lactames : caprolactame, capryllactame, lauryllactame.

L'agent alcalin était un sel de sodium : caprolactimate ou tertiobutylate, ou un métal : sodium, potassium, lithium.

Le triéthylaluminium était en solution à 20 % environ dans le benzène.

Les degrés de conversion ont été déterminés par extraction du monomère restant par l'alcool éthylique à l'ébullition. Les masses moléculaires ont été déduites des mesures de viscosité dans le *m*-crésol à 25°C.

Les proportions utilisées en agent alcalin et en triéthylaluminium étaient de l'ordre de 0,5 % en moles. Il est possible de les diminuer, mais la vitesse de polymérisation devient alors plus faible.

La réaction de polymérisation a été effectuée à 177°C sous courant d'azote. Vers 100°C on ajoute la solution de triéthylaluminium au mélange liquide monomère-agent alcalin. Le benzène s'élimine aussitôt par vaporisation. On observe alors au sein de la masse liquide un dégagement de bulles assez important. Puis la viscosité du mélange augmente; 10 à 30 mn plus tard, selon les quantités de catalyseur utilisées, il se forme un bloc translucide, qui devient ensuite opaque. A cette température, le polymère est solide. Après 6 h à 177°C le polymère obtenu est insoluble dans les solvants normaux : *m*-crésol, acide sulfurique, hexaméthylphosphoramide à froid ou à 100°C, mais il se dissout dans ces solvants à l'ébullition. Le pourcentage de conversion est supérieur à 95 %. Si la polymérisation est arrêtée lorsque le mélange ne coule plus mais reste encore translucide, on obtient un produit soluble, de masse supérieure à 50 000. Le degré de conversion est supérieur à 50 % et varie avec la durée du chauffage.

Il semble que la température minimale nécessaire pour que la polymérisation ait lieu avec une vitesse intéressante soit de 140°C. Un séjour

à température inférieure : 80-120° ne détruit pas la faculté du mélange de se polymériser. A 140°C, l'évolution de la réaction est différente de celle à 177°. Le polymère précipite dans le monomère fondu et s'agglomère peu à peu pour former un bloc comparable à celui obtenu à 177°.

A 140°C en 6 h nous avons obtenu une masse moléculaire de 110 000 avec un degré de conversion de 85 %. En 1 h 30 mn, ce dernier n'est que de 12 % et la masse est de l'ordre de 28 000.

Le polymère ainsi préparé présente un point de ramollissement vers 215°C. Mais nous n'avons pas réussi à le filer à 285°C.

Nous pouvons faire quelques remarques concernant le mécanisme de cette polymérisation :

— l'agent alcalin est un constituant indispensable; il peut être ajouté avant ou après le triéthylaluminium;

— d'autres éléments métalliques tels que le zinc et le cadmium n'ont pas montré d'effet catalytique;

— les fonctions alcool, dans la mesure où elles ne détruisent pas le triéthylaluminium — c'est le cas du triéthylèneglycol — ne gênent pas la polymérisation. Mais il ne nous est pas possible d'affirmer qu'elles ont un effet activateur. Nous avons essayé avec succès : les alcools butyliques secondaire et tertiaire, le tétradécanol;

— le dégagement de bulles que l'on observe dès l'addition de Et_3Al est probablement dû à une réaction de ce composé avec l'agent alcalin;

— les masses moléculaires importantes obtenues peuvent être dues à une influence relativement faible des réactions d'arrêt.

Nous avons pu préparer divers copolymères à partir des lactames à 6, 8 ou 12 atomes de carbone. Ils sont en général amorphes et certains sont parfaitement translucides à froid.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) R. M. Joyce et D. M. Ritter, B. F. n° 893.026, 17 janvier 1944; B. F. n° 538.919, 11 août 1944; Swed. Pat. n° 99.037, 4 juin 1940; U. S. P. n° 2.251.619, 5 août 1941.

(2) G. Champetier et H. Sekiguchi, *J. Polym. Sc.*, 48, 1960, p. 309-319; H. Sekiguchi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1831-1843; H. Sekiguchi, *J. Polym. Sc.*, A, 1, 1963, p. 1627-1633.

(3) O. Wichterle, J. Sebenda et J. Kralicek, *Fort. Hoch. Polym. Forsch.*, 2, 1961, p. 578-595; O. Wichterle, *Makromol. Chem.*, 35, 1959, p. 174-182.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Synthèse et données cristallographiques d'un oxyde double de tantale et d'uranium.* Note (*) de Mme **Madeleine Gasperin**, présentée par M. Jean Wyart.

Des expériences de synthèse ont permis l'obtention, en monocristaux, d'un oxyde double de tantale et d'uranium de formule probable UTa_3O_{10} qui n'était connu jusqu'ici qu'à l'état microcristallin. Description et données cristallographiques.

1. Introduction. — L'étude, par cliché de poudre de rayons X, des produits obtenus par réaction à haute température des oxydes Ta_2O_5 et UO_2 en mélange équimoléculaire avait conduit, il y a quelques temps, à l'hypothèse de la formation du composé UTa_2O_8 hexagonal ([1]).

Cette étude fut reprise un peu plus tard de façon plus complète par Trunov, Simanov et Kovba ([2]).

En s'appuyant sur les résultats obtenus au moyen d'une chambre de Guinier à monochromateur de germanium, ils montrèrent que le composé UTa_2O_8 était en réalité un mélange de deux oxydes doubles de paramètres voisins : $UTa_3O_{10,17}$ et $UTaO_{5,17}$, le premier hexagonal avec $a = 7{,}389$ Å, $c = 15{,}77$ Å, le second orthorhombique pseudo-hexagonal avec $a = 6{,}45$ Å, $b = 3{,}77$ Å, $c = 3{,}97$ Å.

Il semblait alors intéressant d'essayer d'obtenir ces composés en monocristaux, ce qui permettrait d'aller plus loin dans la description de leurs propriétés cristallographiques.

2. Synthèse. — Le procédé employé fut celui du chauffage dans l'air au four électrique des deux oxydes en présence d'acide borique, procédé qui a déjà permis l'obtention de plusieurs oxydes doubles à base de tantale [([3]), ([4])].

Les oxydes d'uranium et de tantale sont donc chauffés avec de l'acide borique jusque 1400°C et refroidis lentement.

Plusieurs expériences montrèrent que la réaction était plus complète en partant de l'oxyde U_3O_8 qu'en partant de UO_2, et pour le rapport $U/Ta = 1/3$, après élimination du verre au bore, une phase unique fut obtenue avec de beaux monocristaux qui font l'objet de la présente étude.

D'autres fondants furent essayés qu'il aurait été plus facile d'éliminer : KF et K_2CO_3, mais les ions F et K réagirent avec les oxydes en présence pour donner des composés complexes.

3. DESCRIPTION. — *Propriétés optiques.* — Les cristaux obtenus se présentent en plaques ambrées transparentes souvent enchevêtrées. Quelques-unes de ces plaques à symétrie hexagonale sont toujours éteintes entre nicols croisés. Quelques aiguilles plates ont une extinction droite. Leur indice, supérieur à 2,11, n'a pas pu être mesuré.

Propriétés magnétiques. — L'étude de ce composé à la balance de Weiss montre qu'il est faiblement paramagnétique. Ce caractère est attribuable aux ions U^{5+}, les ions U^{6+} et Ta^{5+} étant diamagnétiques.

Densité. — Pour obtenir une meilleure précision, des traces de verre au bore pouvant fausser les résultats, la mesure de la densité fut effectuée par la méthode de la balance hydrostatique sur une poudre microcristalline résultant du chauffage des deux oxydes U_3O_8 et Ta_2O_5 dans le rapport 1/3, sans ajouter d'acide borique. Un cliché de poudre avait confirmé la pureté du produit. La valeur mesurée est $d = 8{,}3\ \text{g/cm}^3 \pm 0{,}1$.

Propriétés cristallographiques. — Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg exécutés sur un monocristal montrent que la maille de cet oxyde double est hexagonale avec $a = 7{,}40$ Å et $c = 15{,}76$ Å. Cependant, les réflexions hkl avec h ou $k = 2n + 1$ et $l \neq 4n$ sont systématiquement toutes très faibles, de sorte qu'on a une pseudo-maille 16 fois plus petite de paramètres $a' = a/2 = 3{,}70$ Å et $c' = c/4 = 3{,}94$ Å.

Les clichés de Laue indiquent comme symétrie possible : 622, $6mm$, $\bar{6}m2$ et $6/mmm$. La seule extinction visible sur les clichés de Weissenberg des strates $hk0$, $hk1$, $hk3$, $hk4$, $0kl$, $1kl$ et $2kl$ dans la grande maille abc étant celle des taches $00l$ telles que $l = 2n$, le groupe spatial le plus probable est donc $P6_322$.

4. CONCLUSION. — Cette étude a confirmé les résultats obtenus par Trunov, Simanov et Kovba.

Si l'on se base sur la composition initiale des oxydes en présence, la formule de cet oxyde double serait $UTa_3O_{10,17}$, avec $Z = 4$. La densité théorique correspondante : $8{,}38\ \text{g/cm}^3$ s'accorde bien avec la densité mesurée. Cependant, la synthèse effectuée à haute température a pu provoquer une légère réduction et la formule UTa_3O_{10} est vraisemblable d'autant plus que la similitude cristallographique de ce composé avec UV_3O_{10} ([5]) peut laisser supposer une analogie de formule.

Mentionnons aussi le travail de Ippolitova, Simanov, Kovba, Polumina et Bereznikova ([6]) qui décrit l'oxyde ZnU_3O_{10} avec des paramètres très voisins des nôtres, ainsi que celui de Brisi ([7]) sur les oxydes MeU_3O_{10} (Me = Ni, Mn, Co, Cu) de mailles également voisines. Il faut maintenant tenter la synthèse de l'oxyde double de tantale et d'uranium tel que U/Ta = 3 et en comparer les caractères cristallographiques avec ceux de celui que nous venons de décrire.

Quoi qu'il en soit, l'étude de la structure en cours actuellement, bien que se heurtant à des difficultés dues à l'absorption, doit permettre de confirmer le nombre des oxygènes contenus dans la maille.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) M. GASPERIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1295.

(2) B. K. TRUNOV, P. SIMANOV et L. M. KOVBA, *Zh. Strukt. Khim. S. S. S. R.*, 4, 1963, p. 277-279.

(3) M. GASPERIN, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 1963, p. 386.

(4) M. GASPERIN, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 50.

(5) VAN SHI KUA, L. M. KOVBA et B. I. SPICYN, *Zh. Strukt. S. S. S. R.*, 4, 1963, p. 714-718.

(6) E. A. IPPOLITOVA, P. SIMANOV, L. M. KOVBA, G. P. POLUMINA et I. A. BEREZNIKOVA, *Radiokhimiya*, 1, 1959, p. 660.

(7) C. BRISI, *Ann. Chim. Ital.*, 53, 1963, p. 325-332.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Dérivés pyrazinés de l'iridium.*

Note (*) de M[lle] **Fernande Larèze**, transmise par M. Marcel Delépine.

Réaction de la pyrazine avec $M_2IrH_2OCl_5$ (M = K, NH_4), conduisant à $M_2IrPyrCl_5$ (vers 100°) et à $MIrPyr_2Cl_4$ (à 130°); dérivés de ces corps, notamment $HIrPyr_2Cl_4$, $(IrPyr_2Cl_3)_n$ et $IrPyr_3Cl_3$. En général, la réactivité de ces complexes est nettement plus faible que celle des analogues pyridinés et β-picolinés.

On peut substituer jusqu'à quatre atomes de chlore de l'ion hexachloroiridate (III) par de la pyridine [(1), (2)] ou de la β-picoline [(3), (4)]. L'utilisation de la pyrazine (diazine-1.4; Pyr) m'a permis d'obtenir les composés mono-, di- et trisubstitués.

1. *Pyrazino-pentachloroiridates* (III). — Les sels de potassium et d'ammonium se préparent en chauffant au bain-marie, pendant 10 mn environ, 1 partie de chlorosel ($MIrH_2OCl_5$), 1 partie de pyrazine et 4 parties d'eau. Ils cristallisent par refroidissement et sont purs après lavages à l'éthanol à 50 %, puis à l'éthanol et à l'éther.

a. $K_2IrPyrCl_5$: Rdt pondéral 70 %; les eaux-mères, concentrées à température ordinaire dans le vide, fournissent encore 18 % de complexe. Petits prismes obliques de couleur bois de rose; très soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants usuels. Calculé %, Ir 36,41; Cl 33,59, K 14,81; C 9,10; H 0,76; N 5,31; trouvé %, Ir 36,20; Cl 33,62; K 14,48; C 9,23; H 0,84; N 5,49.

b. $NH_4IrPyrCl_5$. 1,5 H_2O : Rdt pondéral 70 % environ; aiguilles ocrées, de solubilité comparable à celle du complexe potassique. H_2O, calculé %, 5,27; trouvé %, 5,0; sel anhydre : calculé %, Ir 39,58; Cl 36,50; trouvé %, Ir 39,80; Cl 35,45.

c. $Ag_2IrPyrCl_5$: Obtenu par double décomposition à partir du sel de potassium en solution à 10 % avec un léger excès de nitrate d'argent 0,1 N; recristallisé par dissolution dans l'ammoniaque au demi bouillante, puis évaporation lente de l'alcali à l'air libre. Longs bâtonnets de même couleur que le sel de potassium; Rdt pondéral intégral. Calculé %, Ir 28,89; Cl 26,64; Ag 32,43; trouvé %, Ir 28,15; Cl 26,59; Ag 31,28.

Les sels de potassium et d'ammonium donnent des précipités amorphes avec $TlNO_3$ et $Hg(NO_3)_2$. A noter que $Pb(NO_3)_2$ ne donne pas de précipité, contrairement aux complexes pyridinés correspondants (5). Mais les autres réactions sont analogues (5); en particulier, par le chlore, l'acide nitrique ou l'eau régale, il y a oxydation en sels verts, vraisemblablement $MIrPyrCl_5$, qu'on n'a pas analysés faute de matière.

2. *Dipyrazino-tétrachloroiridates* (III). — Les sels de sodium, potassium et ammonium sont obtenus en chauffant, à 130° en tube scellé pendant 1 h 30 mn, 1 partie de $M_2IrH_2OCl_5$, 1,5 partie de pyrazine et 3 parties

d'eau. Ils précipitent à froid à l'état microcristallin et sont purs après des lavages semblables à ceux des composés monopyrazinés.

a. $KIrPyr_2Cl_4.H_2O$: Jaune orangé, moins soluble dans l'eau que le complexe monopyraziné, peu soluble dans l'éthanol et l'acétone bouillants, insoluble dans tous les autres solvants. Rdt pondéral 95 %. Contrairement au cas de la pyridine, il semble ne se former qu'un seul des deux isomères possibles, car des essais de cristallisation fractionnée dans l'eau chaude ont été négatifs. Calculé %, H_2O, 3,26; Ir 34,86; Cl 25,73; K 7,09; C 17,42; H 1,83; N 10,16; trouvé %, H_2O 3,65; Ir 35,30; Cl 25,65; K 7,09; C 17,41; H 2,04; N 10,20.

b. $NH_4IrPyr_2Cl_4.H_2O$: Jaune légèrement plus clair que le sel de potassium. Rdt pondéral intégral. H_2O, calculé %, 3,40; trouvé %, 3,75; sel anhydre, calculé %, Ir 37,52; Cl 27,68; trouvé %, Ir 37,66; Cl 27,26.

On n'a pas réussi à isoler le sel d'argent (non filtrable), ni le sel de thallium (impur, insoluble). Il se forme un précipité amorphe avec le nitrate mercurique et un trouble avec le nitrate de plomb.

Dans la réaction de formation du complexe dipyraziné, l'utilisation de pyrazine et d'acide chlorhydrique (ce dernier étant en défaut) ne conduit pas au sel de pyrazinium de l'anion $IrPyr_2Cl_4^-$, contrairement à ce qui se produit dans les cas de la pyridine [(6), *a*] et de la β-picoline (3). En effet, la pyrazine étant une base beaucoup plus faible que la pyridine, il ne se forme pratiquement pas de chlorure de pyrazinium, de telle sorte que l'acide chlorhydrique présent transforme partiellement le sel $MIrPyr_2Cl_4$ formé en acide correspondant, $HIrPyr_2Cl_4$. Cet acide ne peut être obtenu pur par cette technique, mais à partir du sel potassique.

c. $HIrPyr_2Cl_4$. 0,5 H_2O : Chauffage, à 130° en tube scellé pendant 30 mn, de 1 partie de $KIrPyr_2Cl_4$ et 10 parties de HCl au demi; le produit brut, séché sous vide (KOH), est redissous dans l'eau; on filtre, évapore à sec, puis extrait l'acide en épuisant le résidu par beaucoup d'éthanol bouillant, l'acide y étant peu soluble. On évapore à très petit volume et précipite l'acide par addition d'éther. Microcristaux grenats; soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éthanol bouillant. H_2O, calculé %, 1,78; trouvé %, 1,82; sel anhydre, calculé %, Ir 38,81; Cl 28,63; trouvé %, Ir 39, 53; Cl 28,56.

d. $(IrPyr_2Cl_3)_n$: Ce polymère se forme lorsqu'on chauffe en tube scellé à 150°, pendant 18 h, $MIrPyr_2Cl_4$ en présence de 10 parties d'eau environ. Il est insoluble dans tous les solvants et n'a pu être purifié. Cependant, une analyse effectuée sur le produit brut a donné des résultats convenables. Calculé %, Ir 41,90; Cl 23,18; trouvé %, Ir 42,23; Cl 23,11.

Le stade intermédiaire de la transformation de $IrPyr_2Cl_4^-$ en $(IrPyr_2Cl_3)_n$, correspondant à $IrH_2OPyr_2Cl_3$, n'a pas été obtenu quelles que soient la température et la durée de chauffage; le produit recueilli contenant toujours des quantités appréciables de métal alcalin, la transformation était donc incomplète.

3. *Tripyrazino-trichloroiridium* (III). — Le chauffage en tube scellé à 180° pendant 24 h de 1 partie de $MIrPyr_2Cl_4$ avec 1 partie de pyrazine et 10 parties d'eau conduit à $IrPyr_3Cl_3$, corps amorphe, jaune ocré foncé, très peu soluble dans le chloroforme, insoluble dans tous les autres solvants. Cette très faible solubilité ne permet pas de cristallisation, ni de séparation des deux isomères éventuellement présents. Calculé %, Ir 35,66; Cl 19,74; trouvé %, Ir 35,82; Cl 19,93.

Il faut rappeler que les analogues tripyridinés [([6]), b] et tri β-picolinés ([7]) existent sous forme de deux isomères, et qu'ils sont solubles (plus ou moins) dans le chloroforme.

Spectres ultraviolet-visible : On a comparé les spectres des solutions aqueuses des composés $K_2IrPyrCl_5$ et $KIrPyr_2Cl_4$ avec ceux des analogues pyridinés $K_2IrPyCl_5$ et $KIrPy_2Cl_4$ *cis et trans*.

Spectres ultraviolet et visible (eau); λ_{max} mμ (ε).
Les chiffres gras correspondent à des maximums, les autres à des points d'inflexion.

$K_2IrPyCl_5$.............	**278 (4 500)**	–	**320 (2 100)**	–	**543 (11)**
$K_2IrPyrCl_5$.............	**268 (2 600)**	300 (2 950)	**325 (3 300)**	374 (1 850)	–
$KIrPy_2Cl_4$-*cis*...........	**266 (8 900)**	–	**314 (4 450)**	–	**463 (23)**
$KIrPy_2Cl_4$-*trans*.........	**268 (9 250)**	–	**317 (4 500)**	–	**513 (9,5)**
$KIrPyr_2Cl_4$.............	276 (7 650)	**285 (7 900)**	310 (5 900)	355 (3 900)	–

On observe dans l'ultraviolet deux maximums pour chaque composé pyridiné et quatre maximums ou points d'inflexion pour chaque dérivé pyraziné. Dans le visible, la bande de faible absorption des corps pyridinés n'a pas d'analogue en série pyrazinée; dans cette dernière, la bande correspondante est peut-être déplacée vers l'ultraviolet et confondue avec la bande ultraviolette proche du visible, qui est d'intensité plus grande.

En conclusion, les réactions de formation des complexes pyrazinés (sauf pour les dérivés mono) sont nettement plus difficiles, comparativement aux cas de la pyridine et de la β-picoline (temps plus longs, températures plus élevées); parfois même elles ne se produisent pas. Cette diminution de réactivité est sans doute liée à la basicité plus faible de la pyrazine. Une autre particularité est l'insolubilité totale de certains complexes pyrazinés, qui ne permet ni purification ni transformation ultérieure.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) M. Delépine, *in* P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 19, p. 559-574.
([2]) M. Delépine et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3912.
([3]) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2396.
([4]) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2106.
([5]) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 9, 1911, p. 711.
([6]) *a.* M. Delépine, *Ann. Chim.*, (9), 19, 1923, p. 12; *b. Ibid.*, p. 172.
([7]) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3789.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Études dilatométrique et magnétique du samarium métallique pur entre 77 et 300°K.* Note (*) de Mlle **Charlotte Henry La Blanchetais**, présentée par M. Georges Chaudron.

La principale impureté que contient le samarium métallique préparé suivant la technique de Spedding et coll. [(1), (2), (3)] est de l'oxygène, probablement présent sous forme de SmO.

Nous avons indiqué, dans une Note antérieure (4), une méthode d'élimination du protoxyde, par sublimation du métal. C'est cette méthode de sublimation, répétée plusieurs fois et à température aussi basse que possible ($< 700°C$) qui nous a permis d'abaisser la teneur en oxygène à 90.10^{-6} environ et d'éliminer en même temps l'europium et le magnésium.

L'échantillon ayant servi à nos essais mesure environ 5 cm de longueur à la température ambiante. Il a été découpé dans une baguette de section carrée obtenue par refusion rapide, par induction haute fréquence, de gros cristaux de samarium sublimé. Le refroidissement du lingot, après coupure du courant haute fréquence, était rapide et n'a probablement donné lieu à aucune orientation privilégiée des microcristaux. Il s'agit donc, dans cette étude, du *coefficient de dilatation moyen*.

Les essais ont été effectués au moyen d'un dilatomètre Chèvenard à enregistrement photographique (Tête V 5 donnant la dilatation vraie, coefficient d'amplification $K \neq 637$). Pour l'étude à basse température, nous avons utilisé un cryostat à circulation d'hydrogène, d'un type classique, construit au laboratoire.

Le réchauffement de l'échantillon entre la température de 77°K et la température ambiante se fait en 3 h environ. Le gradient de température entre les deux extrémités du barreau ne dépasse pas 2°. Pour les étalonnages, la température admise est celle, repérée au moyen d'un thermocouple BTE-CTE, du milieu de l'échantillon.

Préalablement aux mesures proprement dites, il a été nécessaire de déterminer, au moyen de trois métaux étalons (Cu, Ni, Al), les corrections dues à l'enveloppe de silice (5).

Les valeurs de Δl du samarium métallique en fonction de T ont été déterminées à la descente (points isolés) et à la remontée (enregistrement continu).

La courbe $\beta = f(T)$ (*fig.* 1) met en évidence, à basse température, une anomalie importante présentant un léger cycle d'hystérésis. Les résultats qu'on peut déduire de cette courbe sont les suivants.

1° Entre 165 et 290°K, $\beta = f(T)$ est pratiquement une droite; le coefficient de dilatation $\alpha [= (\Delta l / l_0 \Delta T)]$ correspondant est égal à $7{,}8.10^{-6}$, valeur tout à fait normale pour un métal des terres rares.

2° Dans l'intervalle de l'anomalie, c'est-à-dire de 99 à 115°K à la remontée et de 113°K à une valeur voisine de 95°K à la descente, le coefficient de dilatation du samarium est fortement négatif : $-8,4.10^{-6}$ (remontée) et $-8,1.10^{-6}$ (descente).

3° Au-dessous de ces domaines d'anomalie et jusqu'à 77°K, α paraît être pratiquement nul.

Ce comportement anormal du samarium, du point de vue dilatométrique, est à rapprocher de deux autres importantes anomalies, l'une

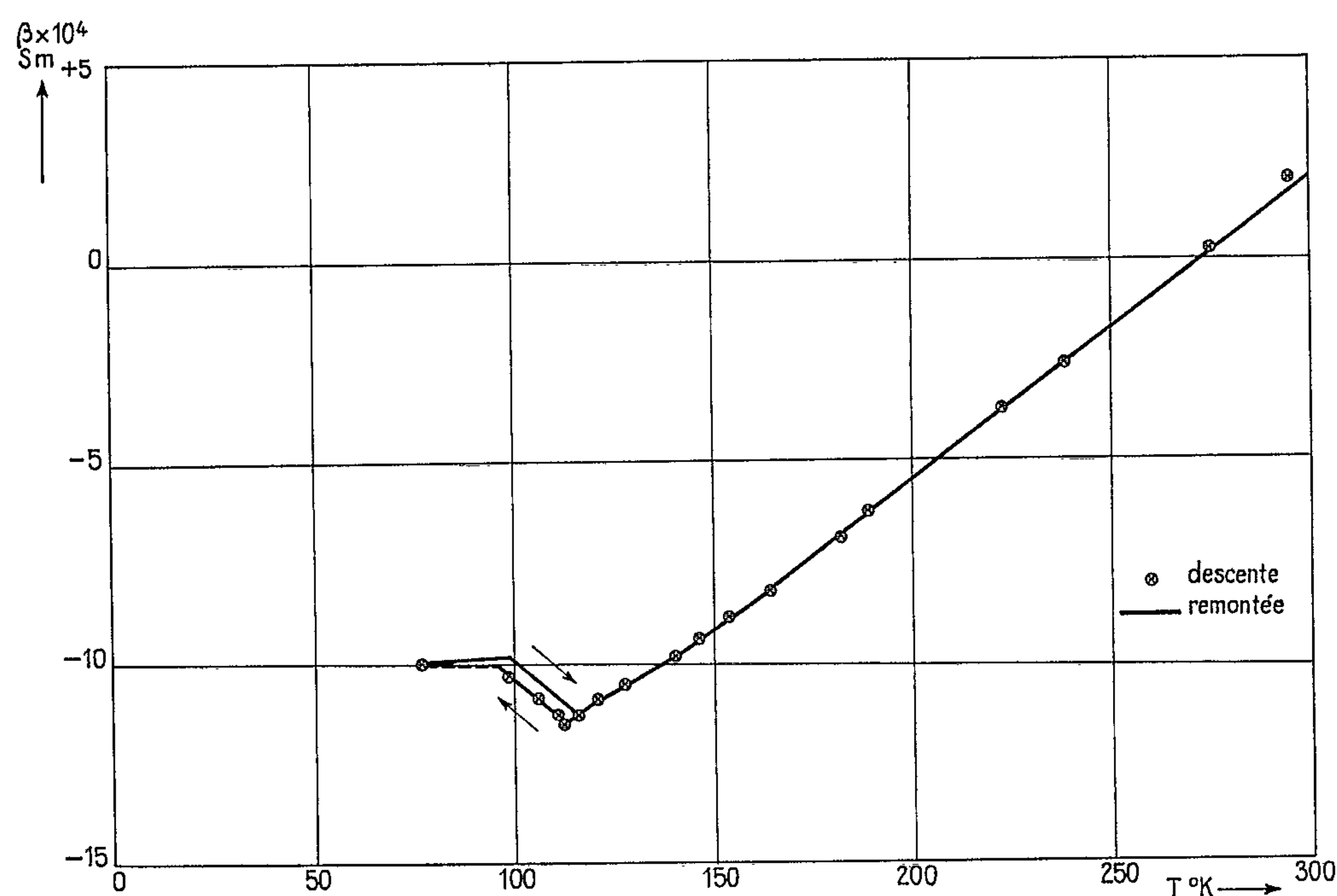


Fig. 1.

de chaleur spécifique, située à 105,8°K ([6]), l'autre de résistivité électrique et située à 106°K ([7]). L'étude de chaleur spécifique a été effectuée par Jennings, Hill et Spedding sur un métal contenant environ 0,05 % de calcium, de magnésium et d'europium; l'étude de résistivité électrique, due à Alstad, Colvin, Legvold et Spedding, portait sur un métal à 99,85 % contenant de faibles quantités de diverses impuretés métalliques. La teneur en oxygène n'est précisée dans aucun de ces deux cas.

Sur l'échantillon de samarium présentant l'importante anomalie de dilatation mentionnée ci-dessus, nous avons effectué une première série de mesures de la susceptibilité magnétique χ, entre 77 et 300°K et dans un champ de 6 350 Oe. Rappelons que ce samarium ne contient pas d'europium décelable par spectrographie d'arc et que sa teneur en oxygène est de l'ordre de 90.10^{-6}. Toutefois, il faut souligner que cette teneur, relativement faible, correspond à une proportion environ 10 fois plus

grande de protoxyde SmO. Ceci est un phénomène général dans le groupe des terres rares : un métalloïde de faible masse atomique bloque, sous forme de composé, une masse beaucoup plus grande de lanthanide dont la masse atomique est élevée.

Les résultats de l'étude thermomagnétique sont reportés sur la courbe $\chi = f(T)$ représentée sur la figure 2. On peut en tirer les conclusions suivantes. La variation de la susceptibilité magnétique avec la température est extrêmement faible : χ, égal à $8{,}7.10^{-6}$ C. G. S. à 77,4°K ($\chi_M = 1290.10^{-6}$) passe par un minimum très aplati situé vers 200°K ($\chi_M = 1230.10^{-6}$) et remonte ensuite très légèrement; à la température ambiante, $\chi = 8{,}3.10^{-6}$ ($\chi_M = 1250.10^{-6}$).

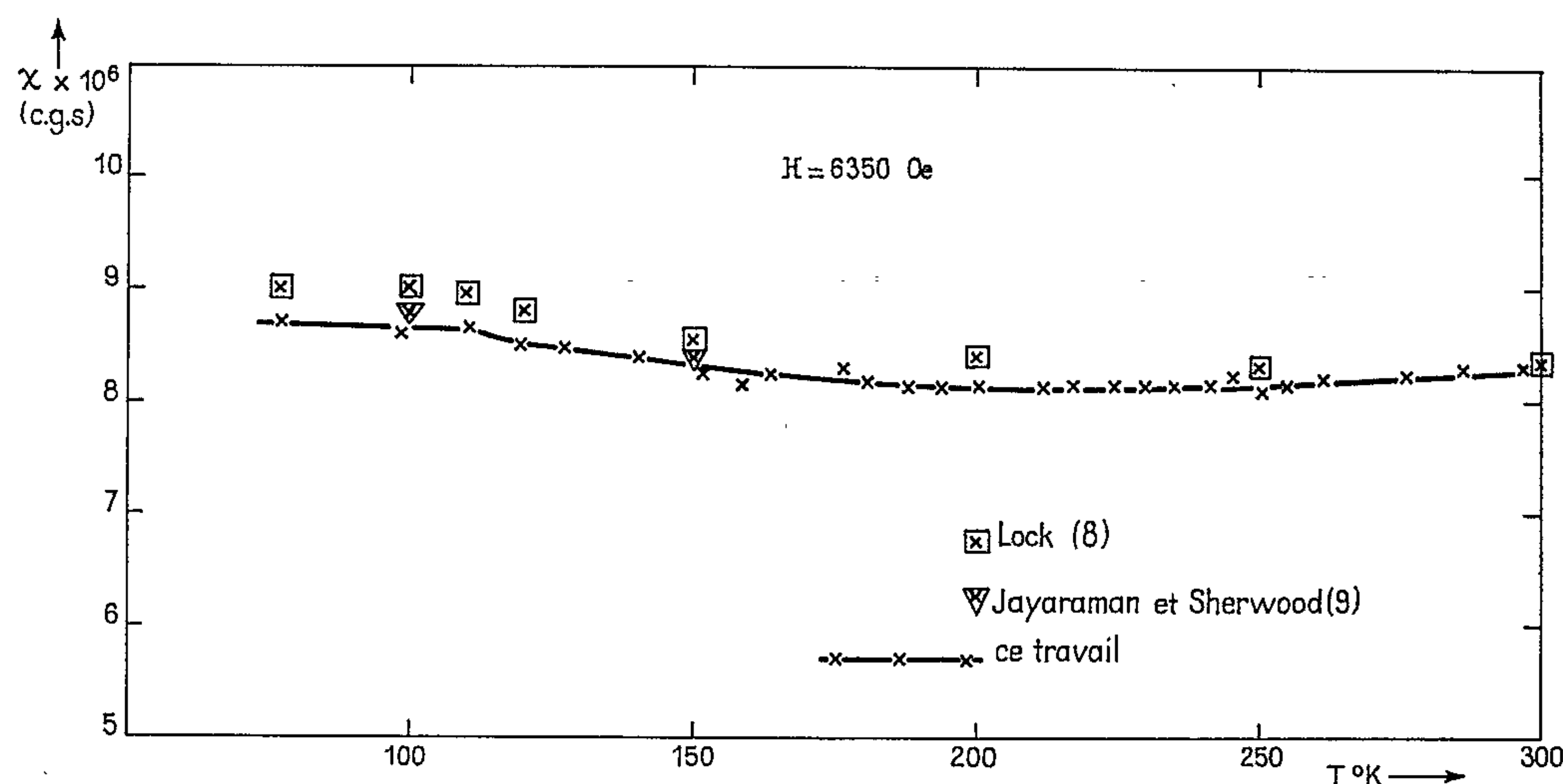


Fig. 2.

A 110°K, température moyenne de l'anomalie de dilatation, on observe une très légère cassure de la courbe $\chi = f(T)$.

Ces résultats confirment les conclusions de différents auteurs : Graf ([8]) et, surtout, Lock ([9]) et Jayaraman et Sherwood ([10]). Toutefois, nos valeurs de la susceptibilité magnétique sont encore plus faibles que celles des auteurs précédents et le décrochement de la courbe entre 100 et 120°K est moins marqué ([11]).

Il semble donc bien que le samarium métallique pur et compact possède des moments magnétiques « gelés » et que les ions Sm^{3+} du métal ne se comportent pas du tout, du point de vue magnétique, comme les ions Sm^{3+} engagés dans des composés (oxyde ou sulfate octohydraté) et comme le voudrait la théorie de Van Vleck et Frank. Le seul auteur ([12]) indiquant que la courbe $\chi = f(T)$ du samarium est parallèle à la courbe théorique de Van Vleck et Frank travaillait non sur un métal compact mais sur une poudre. Klemm et Bommer ([13]), étudiant un métal dispersé dans une gangue de chlorures alcalins, trouvent également des valeurs beaucoup

plus élevées que les nôtres et une variation thermique plus importante ($\chi_M = 1820.10^{-6}$ à 291°K et $4\,940.10^{-6}$ à 90°K, dans un champ de 2 050 Oe.)

Le phénomène des moments « gelés » ainsi que la cassure de la courbe à 110°K sont encore inexpliqués. Nous nous proposons d'étudier systématiquement l'influence, sur les propriétés magnétiques du Samarium, de la présence du protoxyde SmO qui devrait, *a priori*, se comporter comme Eu_2O_3. Il est possible également, comme semblent l'indiquer les travaux de Jayaraman et Sherwood [10], que la structure cristalline du métal joue un rôle.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

(1) A. H. DAANE, D. H. DENNISON et F. H. SPEDDING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2272.
(2) A. H. DAANE et F. H. SPEDDING, *Report of the U. S. Atomic Energy Commission*, ISC-757, 1956.
(3) F. H. SPEDDING, J. J. HANAK et A. H. DAANE, *A. I. M. E. Trans.*, 215, 1959, p. 379.
(4) CH. HENRY LA BLANCHETAIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2785.
(5) Cette étude a confirmé l'existence d'un point d'inversion, à 191°K environ, du coefficient de dilatation de la silice, α étant négatif entre 77 et 191°K et faiblement positif entre 191 et 273°K.
(6) L. D. JENNINGS, E. D. HILL et F. H. SPEDDING, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1240.
(7) J. K. ALSTAD, R. V. COLVIN, S. LEGVOLD et F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1637.
(8) P. GRAF, *Z. angew. Phys.*, 13, 1961, p. 534.
(9) J. M. LOCK, *Proc. Phys. Soc. London*, B, 70, 1957, p. 566.
(10) A. JAYARAMAN et R. C. SHERWOOD, *Phys. Rev.*, 134, n° 3 A, 1964, p. 691.
(11) Il faut noter que la teneur en europium métal et en protoxyde SmO des samariums étudiés par les auteurs précédents n'est indiquée dans aucun cas.
(12) H. LEIPFINGER, *Z. Phys.*, 150, 1958, p. 415.
(13) W. KLEMM et H. BOMMER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 231, 1937, p. 138.

(*Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
Bellevue, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'un lambeau de roches paléozoïques entre les synclinaux des Coëvrons et de la Charnie (Sarthe).* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Roblot**, MM. **Maurice Aubert**, **Maurice-Jacques Graindor** et **Michel Robardet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Découverte à Rouez (Sarthe) d'un lambeau de roches paléozoïques constitué par la superposition de roches appartenant à deux niveaux habituellement séparés par des assises intermédiaires; en outre, et également en opposition avec les normes de la stratigraphie de cette région, le lambeau de Rouez repose directement sur le Briovérien sans l'intermédiaire de formations à faciès transgressif.

Au cours de recherches poursuivies depuis plusieurs années dans la région située au Sud des granites cadomiens du bocage normand, nous avons découvert, entre les synclinaux paléozoïques des Coëvrons et de la Charnie, à l'Est de Rouez-en-Champagne (Sarthe), au cœur d'un anticlinal formé exclusivement de terrains briovériens figurés comme tels par la carte géologique, des roches d'âge incontestablement plus jeune, les unes plissées, paléozoïques, les autres non plissées, et probablement mésozoïques.

Ce gisement se trouve au lieudit *le Rocher*, petite éminence de terrain (altitudes 133 et 131 notées sur la carte) dominant le Briovérien environnant. La même carte géologique fait état en ce lieu de la présence de limons des plateaux et de minerai de fer. Effectivement, à 200 m environ, au Sud du signe mentionnant, sur la carte, le fer, nous avons reconnu les traces d'anciennes exploitations artisanales, mais ce minerai n'est d'âge ni quaternaire ni briovérien; nous le considérons comme crétacé.

Malgré de médiocres conditions d'affleurement, des observations réitérées, mettant à profit, au cours des six dernières années, la mise au jour de la roche, soit à la faveur de travaux de voirie, soit grâce à une végétation réduite pendant la période froide, nous permettent de proposer une coupe des terrains au Rocher de Rouez et, à l'appui du matériel récolté dans les champs grâce à des labours profonds, d'esquisser les limites de l'affleurement, ce qui a été confirmé par l'examen de photographies aériennes. Les formations, postérieures au Briovérien, du Rocher de Rouez occupent une surface elliptique, de grand axe Est-Ouest, d'environ 0,2 km^2.

La coupe verticale se présente, selon nous, de la façon suivante :

A la base, un ensemble de phyllades, fortement redressés, qu'on doit considérer comme briovériens, eu égard à leurs caractères typiques habituels. Ces phyllades affleurent sur le sol d'un sentier de direction Nord-Nord-Ouest et partant de la cote 133.

Au-dessus du Briovérien, bien visibles dans la tranchée de la route départementale no 167, des schistes et des grès rouges en plaquettes, à très faible pendage. Nous rapportons ces schistes à ceux du niveau défini

par D.-P. Œhlert comme étant celui des « Psammites de Sillé à *Thomasina Criei* ». Ces roches schisto-gréseuses de Rouez sont, en effet, comparables à celles qui se voient à Rouessé-Vassé entre les cotes 271 et 183 de la carte géologique et qui appartiennent, selon Œhlert, au niveau cambrien précité.

Entre le Briovérien et la série schisto-gréseuse rouge se trouvent des roches volcaniques acides, analogues à celles qu'on rencontre dans le niveau des roches volcaniques de Voutré et plus particulièrement dans la forêt de Sillé à l'Ouest d'un ruisseau de direction Nord-Sud, affluent de la rivière de Mont-Saint-Jean, près de la Barrièrerie ([1]). Au Rocher de Rouez, la puissance de ce niveau paraît être extrêmement faible, de l'ordre du mètre. La *roche est intensément laminée*, prenant parfois un aspect bréchique ou mylonitique.

Au-dessus de l'ensemble décrit dans les paragraphes précédents se place un niveau bréchique à éléments très anguleux dont le ciment est un minerai de fer, parfois la masse est totalement ferrugineuse. On peut se demander si une telle roche ne dérive pas du remaniement du fer originaire des couches sous-jacentes; localement, dans la série schisto-gréseuse rouge, il y a des plaquettes ferrugineuses. En raison de cette présence du fer, on pourrait envisager que les roches schisto-gréseuses rouges du Rocher appartiennent au sommet du niveau des « psammites de Sillé », attendu que celui-ci passe vers le haut aux grès ferrugineux de Blandouët.

Dans la partie orientale du lambeau de Rouez, nous signalons la présence de graviers ferrugineux; nous ne pouvons préciser s'ils appartiennent à une formation ceinturant le Rocher ou le recouvrant. Vraisemblablement occupent-ils, comme dans les gisements voisins situés non loin au Nord, où de tels graviers sont exploités, le sommet des sites élevés.

Enfin, la coupe s'achève avec une mince couche de limons des plateaux, très localisée et dont la superficie n'atteint pas 1 ha.

Nous ne saurions préciser l'origine du minerai de fer dans le gisement du Rocher. Fort probablement s'agit-il, comme divers indices donnent à le penser, du remaniement du fer contenu dans les roches sous-jacentes, soit le grès ferrugineux de Blandouët, soit les roches volcaniques. Celles-ci pourraient, en effet, avoir été exploitées, il y a fort longtemps, dans le gisement de la Barrièrerie, si l'on en juge d'après l'abondance des scories de métallurgie primitive qu'on trouve là. Mais, nous ne nous sommes pas attachés, momentanément, au problème de la genèse du minerai de fer.

La signification du lambeau de roches paléozoïques à Rouez a, par contre, retenu toute notre attention. Pour expliquer la présence de ce lambeau d'une vingtaine d'hectares de superficie et dont l'épaisseur maximale ne paraît, nulle part, atteindre 10 m, on peut faire appel à deux types d'interprétations opposées : ou bien il s'agit d'un fond de synclinal autochtone ou bien d'un lambeau allochtone.

Si le lambeau de Rouez représentait un fond de synclinal ayant tout au plus 800 m de long et moins de 200 m de large, il faudrait admettre, outre les anomalies stratigraphiques par rapport à l'ensemble des autres unités, anomalies dont nous avons fait état ci-dessus, et pour justifier, en partie, l'absence des couches paléozoïques inférieures, que le lambeau de Rouez est pincé entre des failles. Le rejet minimal, compte tenu des données stratigraphiques, dans la Charnie comme dans les Coëvrons, serait au moins de 500 m, valeur disproportionnée avec l'extension des failles bordières, présumées, du fossé : de ce fait, celles-ci sont difficilement concevables; en tous cas il importerait d'en prouver l'existence et de rendre compte d'un phénomène qui nous semble insolite.

La seconde hypothèse, celle de l'allochtonie, nous paraît plus plausible parce qu'elle s'inscrit dans une série de phénomènes de tectonique tangentielle qui ont été reconnus. Œhlert ([2]) envisageait déjà l'existence de poussées tangentielles. L. Dangeard ([3]) a récemment montré le cas particulièrement symptomatique d'assises redressées, tronçonnées subhorizontalement et dysharmoniques par rapport à leur substratum. La carte, due à Œhlert, laisse prévoir ce que de fait nous avons observé : le chevauchement des Coëvrons par le granite d'Izé, le Briovérien participant, de même, à ces chevauchements. Dans les assises des Coëvrons, nous avons reconnu d'autres preuves de chevauchements soulignés par des dysharmonies, la présence de brèches de friction suivant des contacts anormaux à faibles pendages. Entre autres exemples, nous citerons celui de la Barrièrerie, localité mentionnée ci-dessus, où des quartzites (niveau des grès de Sainte-Suzanne), de direction N 90° à pendage 80°N, chevauchent les roches volcaniques suivant un plan de direction N 110° à pendage 30°N.

L'apparente régularité que suggèrent les contours de la carte due à Œhlert est théorique. Les recherches prospectives de l'industrie (carrières de Voutré), aussi bien que de nouvelles observations de terrain ou l'étude des photographies aériennes, s'inscrivent parfois en faux contre les tracés méritoirement établis au siècle dernier. Ajoutons enfin qu'en de nombreux points situés entre Voutré et la Butte d'Oigny, la compression générale du flanc sud entraîne la réduction à l'affleurement du nombre et de la puissance des assises et notamment la disparition complète du poudingue cambrien. Il semble qu'il a pu y avoir confusion chez l'auteur de la carte entre les affleurements de poudingues briovériens qui frangent les Coëvrons, poudingues qui furent minutieusement cartographiés par Ch. Barrois et P. Pruvost ([4]) et le véritable poudingue cambrien.

Nous interprétons donc le lambeau de roches paléozoïques de Rouez comme une klippe. Ceci postule que dans le socle existent des cisaillements ayant permis que s'exercent de tels mouvements dans la couverture. Nous avons reconnu l'existence de tels cisaillements dont on peut suivre le tracé grâce à la présence de niveaux caractéristiques (schistes à galets

et phyllades ardoisiers de Parennes et Rouez au Sud des Coëvrons, de Courvale et Douillet-le-Joly au Nord). En présence de tant d'arguments convergents, il nous a donc semblé raisonnable de choisir des deux hypothèses possibles celle qui nous semblait la plus conforme, l'existence d'une klippe, pour rendre compte des faits observés au Rocher de Rouez. Ces observations constituent de toute manière un apport nouveau relatif à la géologie de cette région.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) Coordonnées Lambert : $x = 421{,}15$; $y = 58{,}4$.

(2) D.-P. Œhlert, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 9, 1909, p. 545-672.

(3) L. Dangeard, *Bull. Soc. linéenne Normandie*, (9), 7, 1951, p. 50-51.

(4) Ch. Barrois et P. Pruvost, *Ann. Soc. géol. Nord*, 56, 1931, p. 80-125.

(*Laboratoire de Géologie du Collège de France,*
1, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

GÉOLOGIE. — *Les Foraminifères pélagiques du Tertiaire terminal sud-aquitain.* Note (*) de Mlles **Michelle Caralp, Simone Valeton** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les résultats d'une étude micropaléontologique détaillée basée sur les associations de Foraminifères pélagiques, permettent de préciser la Stratigraphie de l'Oligocène, du Miocène et du Pliocène en Aquitaine occidentale.

Le Sud de l'Aquitaine possède de nombreux affleurements oligo-miocènes d'origine sédimentaire épinéritique dont l'intérêt géologique serait très grand si, malgré leur puissance faible liée à un caractère épars et discontinu, l'établissement de corrélations stratigraphiques était valablement possible. L'expérience montre qu'une semblable tentative ne peut s'envisager qu'avec l'apport de coupes profondes provenant de forages bien échantillonnés, implantés dans des régions de permanence océanique et présentant alors des faciès homogènes.

Dans ce but, nous avons entrepris la reconnaissance du Tertiaire terminal à faciès épinéritique de Soustons ([1]) et de Frouas (Landes) ([2]), sur la base paléontologique des Foraminifères pélagiques ([3]). Des comparaisons ont été établies avec certains affleurements (Biarritz - Chambre d'Amour; Saint-Géours-de-Maremnes - Escornebéou) ainsi qu'avec une série plus littorale : celle du forage de Salles (Gironde) ([4]). Cette dernière, à sédimentation également homogène et continue, a permis de tenter des corrélations avec certains gisements miocènes du Bordelais (Saucats) ([5]).

Notons enfin que dans cette étude, nous avons toujours observé les caractères de l'ensemble faunique pélagique et que jamais la seule présence ou absence d'une espèce donnée n'a justifié une quelconque datation stratigraphique.

En groupant les observations ainsi réalisées, il a été possible de distinguer au sein des associations fauniques rencontrées, cinq biozones (*s. l.*) se répartissant en trois grands ensembles stratigraphiques.

Le premier de ces ensembles, matérialisé par deux de ces biozones (I et II), couvre une grande partie de l'Oligocène au sein duquel on voit s'éteindre de nombreuses espèces issues de niveaux plus anciens et communes aux trois coupes profondes et aux affleurements de Biarritz - Chambre d'Amour et Saint-Géours-de-Maremnes - Escornebéou ([6]).

La biozone I a été attribuée à l'Oligocène moyen. Elle est caractérisée dans les trois coupes et l'affleurement de Biarritz - Chambre d'Amour par la présence de *Globigerina ampliapertura ampliapertura* Bolli, *Globorotalia opima opima* Bolli, *Globigerina ciperœnsis angulisuturalis* Bolli et *G. parva* Bolli qui lui restent limitées.

La biozone II correspondant à l'Oligocène supérieur, est matérialisée par une population planctonique riche et diversifiée dans les trois coupes

et l'affleurement de Saint-Géours-de-Maremnes. Certaines formes s'y épanouissent, mais disparaissent soit dans les niveaux supérieurs de l'Oligocène, soit à la base de la biozone III, d'autres persisteront au-dessus. Citons *Globorotalia opima nana* Bolli, *Globigerina ciperœnsis angustiumbilicata* Bolli, *G. euapertura* Jenkins, *G. præbulloïdes occlusa* Blow et Banner, *G. rohri* Bolli, *G. tripartita tripartita* Koch, *G. venezuelana* Hedberg, *Catapsydrax dissimilis* (Cushman et Bermudez). Trois espèces dont le développement s'était amorcé timidement au sommet de l'Oligocène moyen (*Globigerinoïdes* sp. 1, *Globigerinoïdes* sp. 2, *Globorotalia*

PÉRIODES	OLIGOCÈNE		MIOCÈNE		PLIOCÈNE
	ZONE I	ZONE II	ZONE III	ZONE IV	ZONE V
Globigerina ampliapertura ampliapertura BOLLI					
Globorotalia opima opima BOLLI					
Globigerina ciperoensis angulisuturalis BOLLI					
Globorotalia opima nana BOLLI					
Globigerina ciperoensis angustiumbilicata BOLLI					
Globigerina euapertura JENKINS					
Globigerina praebulloïdes occlusa BLOW et BANNER					
Globigerina rohri BOLLI					
Globigerina tripartita tripartita KOCH					
Globigerina venezuelana HEDBERG					
Catapsydrax dissimilis CUSHMAN et BERMUDEZ					
Globorotalia kugleri BOLLI					
Globigerinoïdes sp. 1					
Globigerinoïdes sp. 2					
Globorotalia fohsi barisanensis (LE ROY)					
Globorotalia fohsi fohsi CUSHMAN et ELLISOR					
Globorotalia fohsi lobata BERMUDEZ					
Orbulina bilobata (D'ORBIGNY)					
Orbulina suturalis BRONNIMANN					
Globorotalia menardii (D'ORBIGNY)					
Orbulina universa D'ORBIGNY					
Globigerinoïdes obliqua BOLLI					
Globorotalia pliocenica MISTRETTA					
Globigerina praebulloïdes et s/sp. BLOW					
Globigerinoïdes triloba et s/sp. (REUSS)					
Globoquadrina FINLAY					

Répartition stratigraphique schématique des principales espèces.

kugleri Bolli), paraissent stratigraphiquement limitées à cette biozone. La présence de ces trois formes est un des facteurs qui a contribué au rattachement de cette population à la faune oligocène. Il s'avère en effet que cette biozone II présente un caractère mixte, typique d'une zone de transition.

Au-dessus, le renouvellement de la microfaune planctonique se produit parallèlement à des variations de fréquence importantes et paraît correspondre à l'établissement d'un cycle nouveau. C'est ainsi que le pourcentage des *Globigerinoïdes* (*G. triloba* Reuss et ses sous-espèces) par rapport à celui des autres genres croît rapidement au-dessus de la zone II. Un nouveau cycle caractérise le second ensemble et a été rattaché au Miocène. Un premier temps correspond au Miocène inférieur (biozone III),

le second au Miocène supérieur (biozone IV). En effet, des variations quantitatives notables, liées à un brusque appauvrissement de la microfaune, peuvent être observées entre ces deux biozones.

Cinq espèces apparaissent à divers paliers de la biozone III et poursuivent leur extension au-delà. Ce sont : *Globorotalia menardii* (d'Orbigny), *Globigerinoïdes obliqua* Bolli, *Orbulina bilobata* (d'Orbigny), *O. suturalis* Bronnimann, *O. universa* d'Orbigny. Toutefois, l'épanouissement de quelques formes à répartition stratigraphique très brève, a permis la distinction de trois « sous-biozones » dans la coupe de Frouas. Chacune d'elles est caractérisée par la présence soit de *Globorotalia fohsi barisanensis* Le Roy, soit de *G. fohsi fohsi* Cushman et Ellisor, soit des espèces de Globorotalia pourvues d'une carène périphérique typique [(*Globorotalia fohsi lobata* Bermudez, *G. fohsi robusta* Bolli, *G. menardii* (d'Orbigny)]. Dans la coupe de Soustons, la population planctonique moins largement diversifiée peut être répartie en deux « sous-zones » : celle à *Globorotalia fohsi barisanensis* Le Roy et celle à *G. fohsi* Cushman et Ellisor et ses sous-espèces. Pour un même temps correspondant à la totalité du Miocène inférieur s'observent donc deux phases à Soustons, trois à Frouas. Basées sur le développement d'une seule forme, ces subdivisions n'ont qu'une valeur uniquement locale et ne nous paraissent pas posséder un intérêt stratigraphique quelconque.

La coupe de Salles offre au niveau de la zone III un milieu de sédimentation totalement différent à microfaune rare dans les niveaux inférieurs, plus abondante dans les horizons supérieurs. Les corrélations établies ne sont basées que sur la présence de 25 espèces, deux seulement étant caractéristiques du Miocène inférieur.

En conséquence, nous n'avons pas jugé nécessaire de définir plusieurs phases dans cette biozone III; des variations microfauniques mineures perceptibles à l'intérieur de chaque coupe ne paraissent pas, en l'état actuel de nos connaissances, pouvoir justifier de quelconques corrélations plus précises.

La biozone IV ou Miocène supérieur est marquée par la disparition des sous-espèces de *Globorotalia fohsi* Cushman et Ellisor, par le développement du genre *Orbulina* apparu antérieurement. L'éventuelle distinction dans la biozone IV des Miocènes supérieurs I et II, définis d'après les autres Foraminifères ([7]) n'est fondée dans les coupes de Frouas et Soustons, et du fait de l'absence des espèces caractéristiques, que sur des variations lithologiques retentissant sur la fréquence des formes planctoniques. La région de Salles est alors le cadre, durant une très brève période, d'une sédimentation épinéritique franche, équivalent total ou partiel du seul Miocène supérieur I.

Le troisième ensemble ou biozone V correspond au Pliocène et n'est représenté qu'à Frouas et Soustons. Il est intéressant d'y noter l'épanouis-

sement de formes timidement présentes dans les niveaux sous-jacents (*Globorotalia pliocenica* Mistretta et *Orbulina universa* d'Orbigny).

Bien que les résultats de cette étude soient limités du fait du petit nombre des coupes étudiées, il apparaît qu'une biozonation très détaillée ([8]) basée sur l'apparition, l'épanouissement ou l'extinction d'une seule espèce de Foraminifères pélagiques ne semble pas actuellement présenter en Aquitaine une réelle valeur stratigraphique.

Au contraire, il a été possible de reconnaître un ensemble correspondant au Pliocène, deux au Miocène et deux à l'Oligocène supérieur et moyen, seuls étudiés ici. Cette distinction a pu être faite en tenant compte de toute l'association faunique recueillie dans chaque niveau, l'examen du comportement de chaque espèce (même du type transitaire) pouvant, le cas échéant, compenser l'absence ou la rareté des espèces dites caractéristiques.

(*) Séance du 4 octobre 1965.

([1]) M. Caralp, C. Julius, J. Moyes et M. Vigneaux, *Cursillos et conferencias Inst. « Lucas Mallada »*, fasc. IX, Mém. Comité Néogène Médit. Sabadell-Madrid (1961), 1964, p. 13-20, 3 figures.

([2]) O. Sourdillon, *Rev. Micropaléontologie*, 3, n° 2, 1960, p. 81-84.

([3]) S. Valeton, *Thèse 3e Cycle*, Bordeaux, n° 322, 1965.

([4]) M. Caralp, J. Moyes, C. Puechmaille et M. Vigneaux, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 5, 1963, p. 980-988.

([5]) G. Jenkins, *Contr. Cush. Found. Foram. Res.*, 15, n° 1, 1964, p. 28-29, 1 tableau.

([6]) E. Szots, *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 8, 1961, p. 215-216.

([7]) M. Caralp, C. Julius et M. Vigneaux, *Mém. Soc. Belge. Geol. Paleont. Hydrol. Bruxelles*, n° 6, 1962, p. 146-166, 1 planche.

([8]) H. Bolli, *Bull. U. S. Nat. Museum*, n° 215, 1957, p. 61-81; W. H. Blow et F. T. Banner, *Cambridge Univ. Press*, 1962, p. 61-151, 13 figures; F. E. Eames, F. T. Banner, W. H. Blow et W. J. Clark, *Rev. Micropaléontologie*, 6, n° 2, 1963, p. 120-123.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Talence, Gironde.*)

STRATIGRAPHIE. — *Les divisions stratigraphiques du terrain houiller de Carmaux (Tarn).* Note (*) de M[lles] **Jeanne Doubinger**, **Madeleine Pi**, MM. **Raymond Rauscher** et **Pierre Vetter**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La série houillère de Carmaux comprend 23 couches de charbon. L'aire de sédimentation s'étant déplacée au cours du comblement du bassin, ces couches ne sont pas toutes représentées dans les mêmes secteurs comme l'indiquent les deux coupes schématiques correspondant, l'une (I) à la région Tronquié-Sainte-Marie au centre et au Nord du bassin, l'autre (II), à la région de Cagnac, au Sud du horst de Lentin (1) (*fig.* 1). D'après l'étude de la macroflore, l'ensemble du gisement avait été attribué au Stéphanien inférieur par P. Bertrand (2) d'abord, puis, plus récemment, par J. Doubinger et P. Vetter (3).

Résultats de l'étude palynologique. — Après quelques travaux partiels (4), une étude palynologique d'ensemble a été effectuée par l'un d'entre nous (M. P.). Nous essaierons ici de dégager les grandes lignes de la synthèse de toutes ces observations. Celles-ci concernent 17 couches de Carmaux-Nord et 3 de Cagnac. Seules les couches 0 (zéro), 1 (un), C du toit de Carmaux-Nord, Petit-Jean, Henriette et Marguerite de Cagnac n'ont pu être étudiées, l'absence de travaux miniers y ayant empêché le prélèvement d'échantillons valables. Au total, 36 profils de couches ont été analysés ; il s'agit, dans la plupart des cas, de prélèvements complets (entre toit et mur, la couche est divisée en une série d'échantillons successifs de 20 cm de hauteur environ), parfois de prélèvements moyens globaux à raison de un par veine ou de un par sillon. Pour chaque couche un diagramme moyen a été établi qui donne les fréquences des spores principales (% supérieur à 1) (environ 250 000 spores ont été comptées). La comparaison de ces diagrammes permet de distinguer trois zones groupant les veines dont les caractères palynologiques sont semblables. La figure 2 permet de comparer les diagrammes moyens caractéristiques de ces trois zones : la *zone a* comprend les couches inférieures J-I-H et les couches équivalentes de Cagnac; la *zone b*, les couches G-E-F; la *zone c*, les couches F-D (ou DF) à A et V à II. Un certain nombre de genres sont fréquents dans les trois zones, ainsi *Punctatosporites* (*P. rotundus*), *Lævigatosporites*, *Verrucososporites* (*V. obscurus* et *V. perverrucosus*), *Lycospora*, *Densosporites*.

La zone inférieure (*zone a*) se distingue par la fréquence de *Leiotriletes*, *Cyclogranisporites* et *Lophotriletes* et par la rareté des espèces du genre *Torispora*. Comme spores accessoires (% inférieur à 1) significatives, il faut mentionner *Microreticulatisporites nobilis* et *Dictyotriletes camptotus*.

La *zone b* présente une diminution des spores caractéristiques de la zone *a* et une légère augmentation des *Torispora*, mais les spores nouvelles qui caractérisent la zone *c* y sont encore très rares ou absentes.

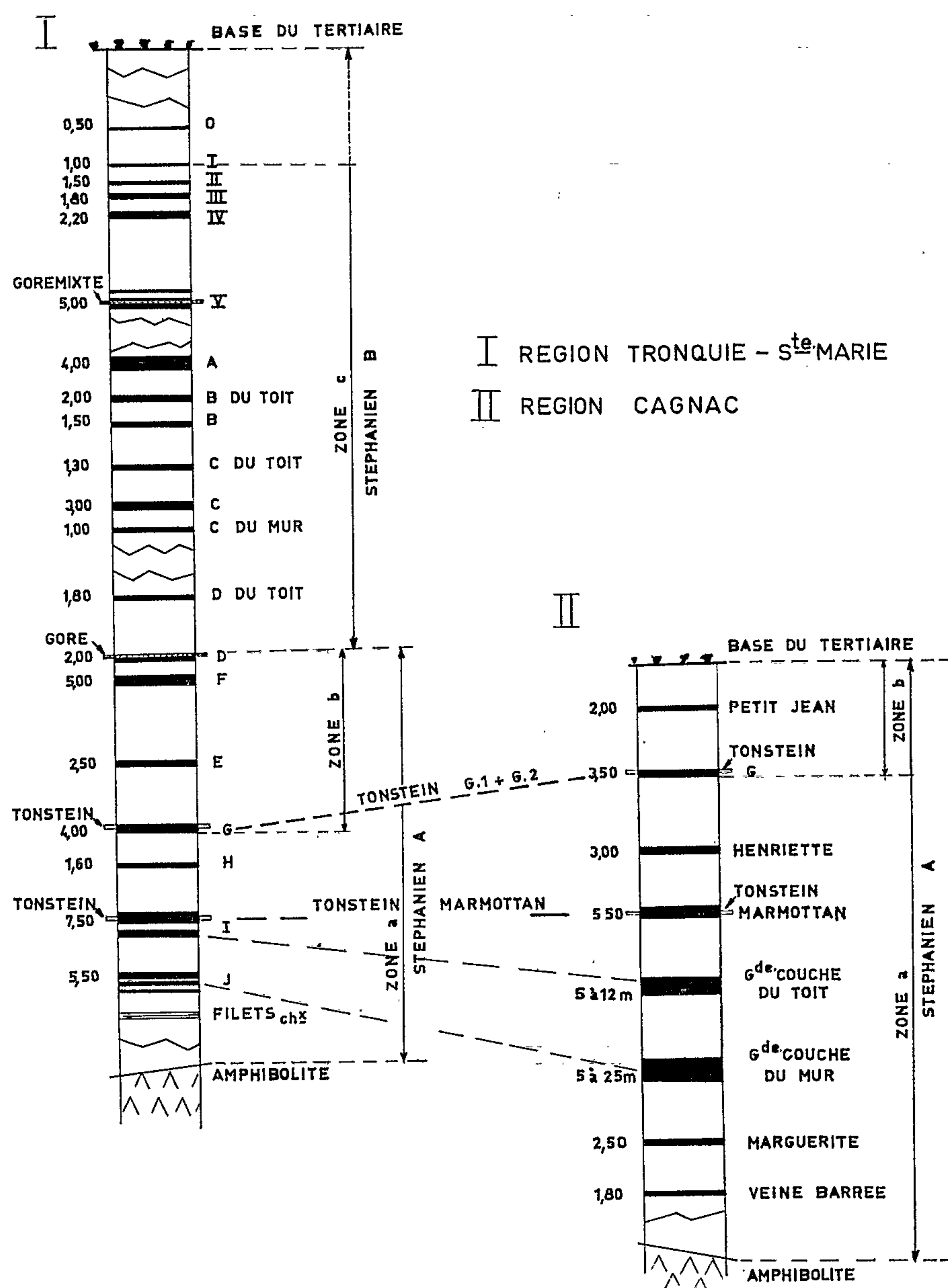


Fig. 1. — Coupes stratigraphiques du Stephanien de Carmaux.

Dans la zone supérieure (*zone c*) au contraire, les *Torispora* (*T. securis* et *T. lævigata*) deviennent principales et atteignent un développement maximal (8 %) en couche IV; la fréquence d'*Acanthotriletes* augmente également, tandis que *Leiotriletes*, *Cyclogranisporites* et *Lophotriletes*

deviennent accessoires ou négligeables. Parmi les spores accessoires, on remarque des formes nouvelles, très rares dans la zone *a* et dont la fréquence augmente régulièrement de bas en haut de cette zone; ce sont notamment : *Polymorphisporites* (plusieurs espèces), *Spinosporites spinosus* et des Disaccites appartenant aux genres *Alisporites* et *Pityosporites*.

Ces caractères palynologiques sont très semblables à ceux qui ont été reconnus par B. Alpern pour le Stéphanien inférieur et moyen du Jura [5]. Les zones *a* et *b* correspondraient ainsi au Stéphanien A, la zone *c* au Stéphanien B. Il y aurait donc, dans le bassin de Carmaux, non seulement du Stéphanien A comme on l'a admis jusqu'à présent, mais aussi une partie au moins du Stéphanien B (couches DF à A et V à II).

Comparaisons entre les résultats palynologiques et la paléobotanique. — Les conclusions de cette étude palynologique nous ont incités à revoir la macroflore en tentant plus particulièrement de préciser la répartition verticale des formes les plus significatives. Des récoltes nouvelles effectuées

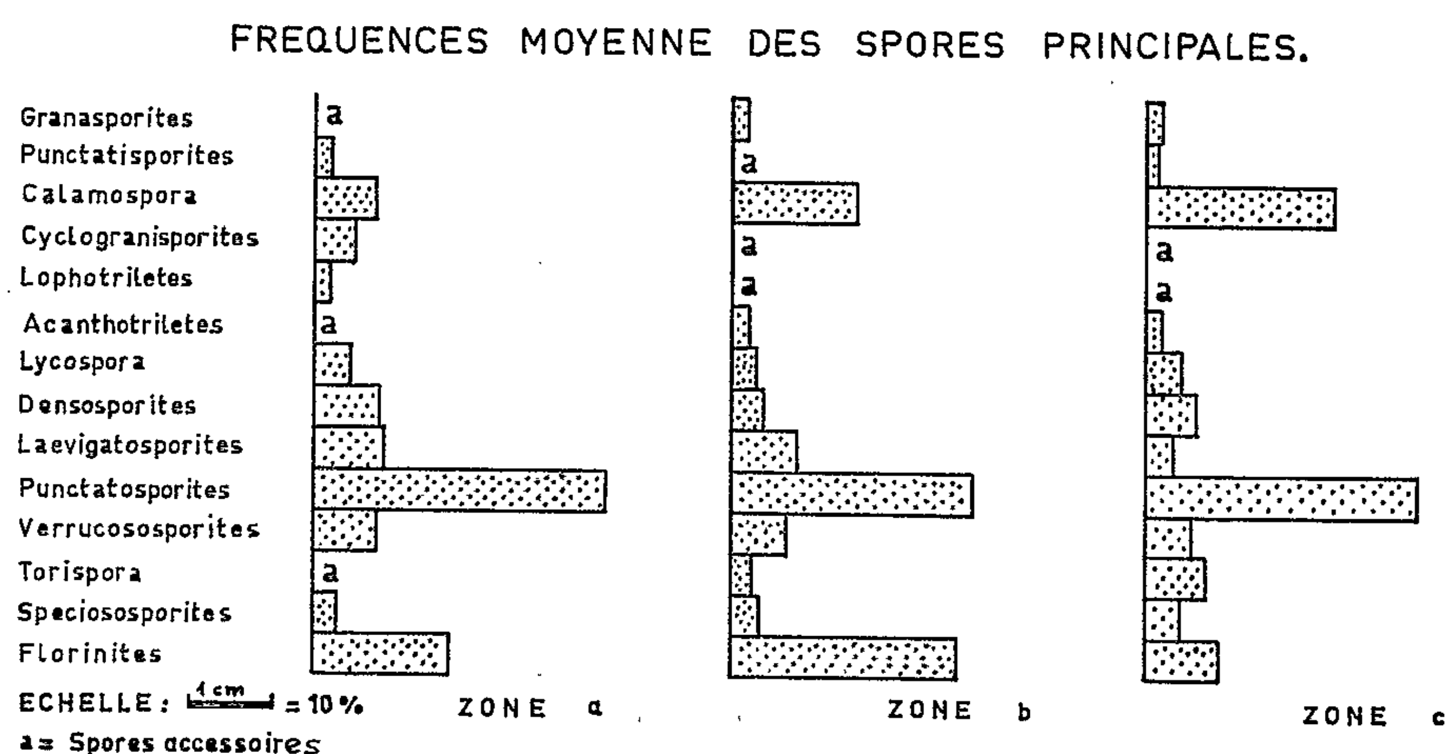


Fig. 2. — Zones palynologiques de la série de Carmaux.

depuis la précédente publication et provenant surtout des veines supérieures à D justifiaient une telle révision de laquelle se dégagent les faits suivants :

La flore du Stéphanien A se trouve bien dans tous les toits des veines de J à F à Carmaux et dans toute la série de Cagnac. Elle se caractérise essentiellement par la présence, par endroits abondante, de *Pecopteris lamurensis*, *Sphenopteris chærophylloides*, *Sphenophyllum emarginatum*, etc. Dans la partie inférieure de cette série, notamment dans les veines J, I et H persistent encore des formes à affinités westphaliennes : *Neuropteris ovata*, *Linopteris neuropteroides*, *Rhacopteris busseana* délimitant ainsi, dans le Stéphanien A, deux subdivisions qui coïncident sensiblement avec les zones palynologiques *a* et *b*.

Au-dessus de la veine F, la composition de la macroflore se modifie assez rapidement. On y reconnaît notamment : *Callipteridium gigas* et *C. zeilleri*, *Neuropteris cordata*, *Odontopteris minor-zeilleri*, *Sphenopteris matheti*, *Sphenophyllum costæ*, tandis que *Pecopteris lamurensis* et *Sphenophyllum emarginatum*, encore présents au toit de F et de D, disparaissent plus haut. Il s'agit de la flore caractéristique de l'assise de Saint-Étienne ou Stéphanien B. Or, le faisceau de couches qui renferme cette flore correspond exactement à la zone palynologique *c* dont le caractère stéphanien moyen vient d'être souligné.

La série de Carmaux présente donc l'intérêt de montrer *le passage du Stéphanien* A *au Stéphanien* B. La présence du Stéphanien B n'avait pas encore été reconnue jusqu'à présent. On ne peut toutefois affirmer que la base de la série de Carmaux corresponde à la base du Stéphanien A. Seule la comparaison avec des séries comprenant le passage du Westphalien D au Stéphanien A sera susceptible de le prouver.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) P. Vetter, *Ann. Soc. géol. Nord*, 82, 1962, p. 161-171.

(2) *in* P. Pruvost, *Archives Houillères du Bassin d'Aquitaine, groupe Tarn*, rapport inédit, 16 pages dactylographiées, 1942.

(3) *Comptes rendus* 246, 1958, p. 1605.

(4) *a*. J. Doubinger, *Bull. Hist. Nat. Toulouse*, 97, fasc. 1-2, 1962, p. 139-154; *b*. J. Doubinger et R. Rauscher, *Bull. Serv. Carte géol. Alsace Lorraine*, 15, fasc. 4, 1962, p. 179-188.

(5) *Thèse*, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Géologie et de Paléontologie de l'Université de Strasbourg,*
1, *rue Blessig, Strasbourg*
et *Service géologique des Charbonnages de France,*
9, *avenue Delcasse, Paris*, 8e.)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur un gisement du Quaternaire moyen dans le Sud-Ouest de la France (Gironde).* Note (*) de MM. **René Balland** et **Henri Elhaï**, présentée par M. Roger Heim.

A quelques kilomètres au Nord de Bordeaux, en bordure d'un marais flandrien, ont été exploitées des argiles fossilifères de couleur grise, affleurant à la cote +10 et qui étaient visibles autrefois sur une épaisseur de 10 m. L'exploitation a cessé; des travaux actuellement en cours risquent de faire disparaître le gisement; il a donc paru opportun d'étudier la partie supérieure du gisement, la seule accessible.

Stratigraphie. — Le gisement des « Argiles de Bruges » se présente comme un lambeau, conservé par une chance singulière, d'une formation alluviale déposée dans un méandre ou — plutôt dans un bras mort de méandre — de la Garonne au cours de l'évolution du fleuve durant le Quaternaire. Adossé à une petite falaise constituée par le calcaire à Astéries (Stampien) dont les affleurements sont visibles à quelques centaines de mètres, aux alentours de la gare de Bruges, reposant sur la mollasse du Fronsadais (Sannoisien) à une altitude voisine de 0, il a été recouvert, ainsi que le calcaire à Astéries qui le borde vers l'Ouest, par une nappe de graviers épandus sur toute la région s'étendant au Sud, à l'Ouest et au Nord de Bordeaux, au cours d'une débâcle glaciaire ultérieure.

Faune. — Exploitées durant un demi-siècle environ pour la fabrication des tuiles et des briques, ces argiles ont permis à l'un de nous (R. B.) de recueillir, entre 1935 et 1945, quelques restes de Mammifères constituant une faune intéressante qui semble justifier l'attribution des « argiles de Bruges » à une formation interglaciaire anté-mindélienne.

A côté d'espèces vivant actuellement encore dans notre pays comme le Cerf (*Cervus elaphus* L.), le Chevreuil (*Capreolus capreolus* L.), le Sanglier (*Sus scrofa* L.), le Cheval (*Equus* sp.), ont été recueillies des dents d'espèces plus caractéristiques : Le Lynx (*Lynx lynx* L.), deux Ours, l'un, de grande taille, attribué à l'*Ursus arctos fossilis* Goldfuss, sans doute pas très éloigné de l'*Ursus Deningeri*; l'autre, beaucoup plus petit, considéré comme la forme *Stehlini* Kretzoï de l'*Ursus thibetanus* et qui rappelle tout à fait les petits ours du Pléistocène ancien connus sous le nom d'*Ursus etruscus* Cuv. On trouve aussi à Bruges deux grands Rongeurs, le Castor (*Castor fiber* L.) et le Trogontherium (*Trogontherium Boisvillettei* Laugel); ce dernier, abondant à Tegelen (Limbourg hollandais), semble bien ne pas avoir survécu à la glaciation de Mindel. Et il en est de même du fossile sans doute le plus caractéristique, l'Éléphant méridional (*Elephas meridionalis* Nesti). Cette faune présente donc un cachet archaïque incontestable; elle peut être considérée, suivant l'opinion de l'auteur de la découverte (R. B.)

comme antérieure à la glaciation de Mindel, et attribuée plus précisément au Cromérien ([2]).

Analyse pollinique. — Les échantillons ont été pris tous les 5 cm et le sondage a été prolongé jusqu'à 2,58 m. Trois ensembles peuvent être distingués suivant la proportion des genres représentés. De bas en haut, on a :

Phase A : de 2,58 m à 2,30 m. Le Pin et l'Aulne dominent nettement; ils forment plus de 75 % du total des pollens d'arbres. Le Sapin n'est représenté que par de faibles pourcentages (moins de 10 %) de même que les Chênes, l'Orme, le Tilleul. De rares pollens de Hêtre (*Fagus*), de Frêne (*Fraxinus*) et de Charme (*Carpinus*) sont également rencontrés.

Phase B : de 2,30 m à 1,40 m. C'est la phase Pin-Sapin. Ces deux Conifères sont quasi exclusifs. Le Sapin forme généralement plus de 20 % du total des arbres; il dépasse plusieurs fois 30 % (maximum : 38,7 % à 1,80 m). Dans le même temps, l'Aulne s'accroît fortement. Cette variation concomitante de l'Aulne et du Sapin est d'autant plus remarquable qu'il s'agit de deux arbres de comportement différent; l'un, l'Aulne, donnant de grandes quantités de pollens pouvant franchir de longues distances; l'autre, le Sapin, donnant peu de pollens et n'allant pas très loin. Par ailleurs, le pourcentage d'Herbacées est faible : Graminées et Cypéracées diminuent en pourcentage par rapport à la phase A, tandis que les Filicales augmentent beaucoup.

Phase C : de 1,40 m au sommet. Elle rappelle la phase A avec la prédominance du Pin et de l'Aulne; les aquatiques sont encore bien représentées.

Éléments de la végétation sporo-pollinique et datation. — Plusieurs remarques peuvent être faites à ce sujet :

1° Les Feuillus sont peu représentés à l'exception des Aulnes et des Chênes, ces derniers comprenant probablement *Quercus sessilis*, *Q. ilex*, *Q. toza*. *Fagus*, *Corylus*, *Tilia*, *Fraxinus* sont toujours rares ou même absents. Les Conifères forment le fond de la végétation. En dehors du Pin et du Sapin, il faut noter la présence de l'Épicéa (*Picea*) à presque tous les niveaux sous la forme de quelques grains en dessous de 1,50 m. On sait que l'Épicéa n'est pas indigène dans les Pyrénées non plus que dans tout le Sud-Ouest français; quant au Sapin, les premières sapinières sont à 200 km au Sud de notre gisement.

2° La végétation aquatique est représentée par *Sparganium* (ou *Typha angustifolia*), *Typha*, *Alisma plantago*, *Potamogeton*, *Nymphea*, etc. et parfois par de forts pourcentages de *Myriophyllum* (cf. *M. verticillatum* ou *spicatum*; un seul grain de *M. alterniflorum* a été trouvé).

3° *Ephedra* a été rencontré sous la forme de deux espèces : *E. distachya* le plus souvent, l'espèce qui croît aujourd'hui sur les dunes de Gascogne et qui remonte jusqu'en Bretagne méridionale, et également une autre

espèce. La Vigne (*Vitis*) déjà signalée par Florschutz [*in* Balland ([2])] sous la forme de graines, a fourni cinq pollens en quatre niveaux. Enfin quelques genres, surtout présents actuellement dans les régions méditerranéennes (*Daphne*, *Cistus*) sont également trouvés mais rarement.

Nous avons vu que la faune fournit de solides arguments pour adopter un âge cromérien. La microflore n'infirme pas cette date, mais quelques-uns de ses éléments inciteraient à la rajeunir et à lui préférer éventuellement l'Interglaciaire suivant, le Mindel-Riss. En effet, si, dans la plupart des gisements européens, le Cromérien est caractérisé par la disparition quasi complète des exotiques extra-européens, il est rare que le Sapin y occupe une place notable. Au contraire, la présence du Sapin a été considérée souvent comme typique de l'Interglaciaire Mindel-Riss : gisements holsteiniens de Clacton-on-Sea, de Hoxne en Angleterre, de Kilberg et de Gort en Irlande. Plus près de notre gisement, les sites de Biarritz [Oldfield ([4])], du Gurp [Elhaï et Prenant ([3])] présentent les mêmes caractéristiques et ont été datés de cette manière. Cependant, du fait de l'importance de la faune de Bruges, inexistante ou moins typique dans les autres gisements, une petite incertitude subsiste et l'on peut hésiter entre le Cromérien (affirmé sans conteste grâce à la faune) et l'Holsteinien (Mindel-Riss) qui conviendrait mieux suivant les caractères de la flore.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) G. Astre, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 76, 1941, p. 93-102, *fig.* 1-4.
([2]) R. Balland, *Cah. Naturalistes* (*Bull. Nat. Par.*), nouv. série, 19, fasc. 3, 1963, p. 57-63, 1 planche.
([3]) H. Elhaï et A. Prenant, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7e série, 5, 1963, p. 495-507, 6 figures, 1 planche hors-texte.
([4]) F. Oldfield, *Bull. Cent. Ét. Rech. Sc. Biarritz*, 3, 1960, p. 53-62.

(*Académie de Paris,*
Faculté des Lettres et Sciences Humaines de Rouen, Seine-Maritime.)

IONOSPHÈRE. — *Observations de perturbations ionosphériques itinérantes à des latitudes subaurorales.* Note (*) de MM. **François du Castel**, **Jean-Marc Faynot** et **Guy Vasseur**, transmise par M. Jean Coulomb.

Dans une Note précédente (¹), on a suggéré qu'une certaine classe de perturbations ionosphériques itinérantes, observées à des latitudes subaurorales, pouvait prendre naissance à des latitudes plus élevées, où l'on constate généralement la présence de traces diffuses sur les ionogrammes.

L'organisation d'une campagne d'observation, le long d'un méridien magnétique passant par l'Islande, entre 65 et 50° Nord, a permis d'apporter de nouveaux éléments à l'appui de cette hypothèse. Cette campagne, qui s'est déroulée du 10 au 14 juin 1965, a mis en œuvre les moyens d'observation suivants : stations de sondages ionosphériques du Groënland, de Lerwick et Slough en Grande-Bretagne, de Garchy en France et de Breisach en Allemagne, fonctionnant à cadence rapide ; passage des satellites *Alouette* (1962-βα 1) et *Explorer XX* (1964-51 A) observés à Winkfield en Grande-Bretagne ; sondages aéroportés effectués à bord d'un avion de l'Institut Géographique National volant entre la Bretagne et l'Islande. Ces moyens variés ont pu être utilisés grâce à la coopération internationale de la National Aeronautic and Space Administration aux États-Unis et du Defence Research Telecommunications Establishment au Canada, réalisateurs des satellites sondeurs ionosphériques, de la Radio and Space Research Station en Grande-Bretagne, responsable de la Station de Winkfield, et des services responsables des stations ionosphériques étrangères.

Les observations en satellite permettent de discerner l'existence d'une irrégularité d'ionisation macroscopique dans la partie supérieure de l'ionosphère et éventuellement de préciser si sa structure est alignée sur le champ magnétique terrestre ; elles ne permettent pas d'en déduire un déplacement. Les observations en stations fixes, lorsqu'elles sont effectuées à cadence suffisamment rapide, permettent d'étudier le déplacement apparent d'une perturbation entre les régions E et F ; elles ne permettent pas d'en déduire leur structure. L'utilisation de plusieurs stations permet de mettre en évidence une direction et une vitesse de déplacement. Les observations aéroportées à cadence rapide permettent l'analyse de la structure fine d'un front ; la transformation en mouvement vrai du mouvement apparent d'une perturbation le long de la trace s'effectue en tenant compte de la vitesse propre de l'avion, voisine de 300 km/h. La comparaison des vitesses de descente d'une irrégularité le long de la trace, dans les observations en station fixe et en avion, permet de déterminer l'inclinaison du front correspondant.

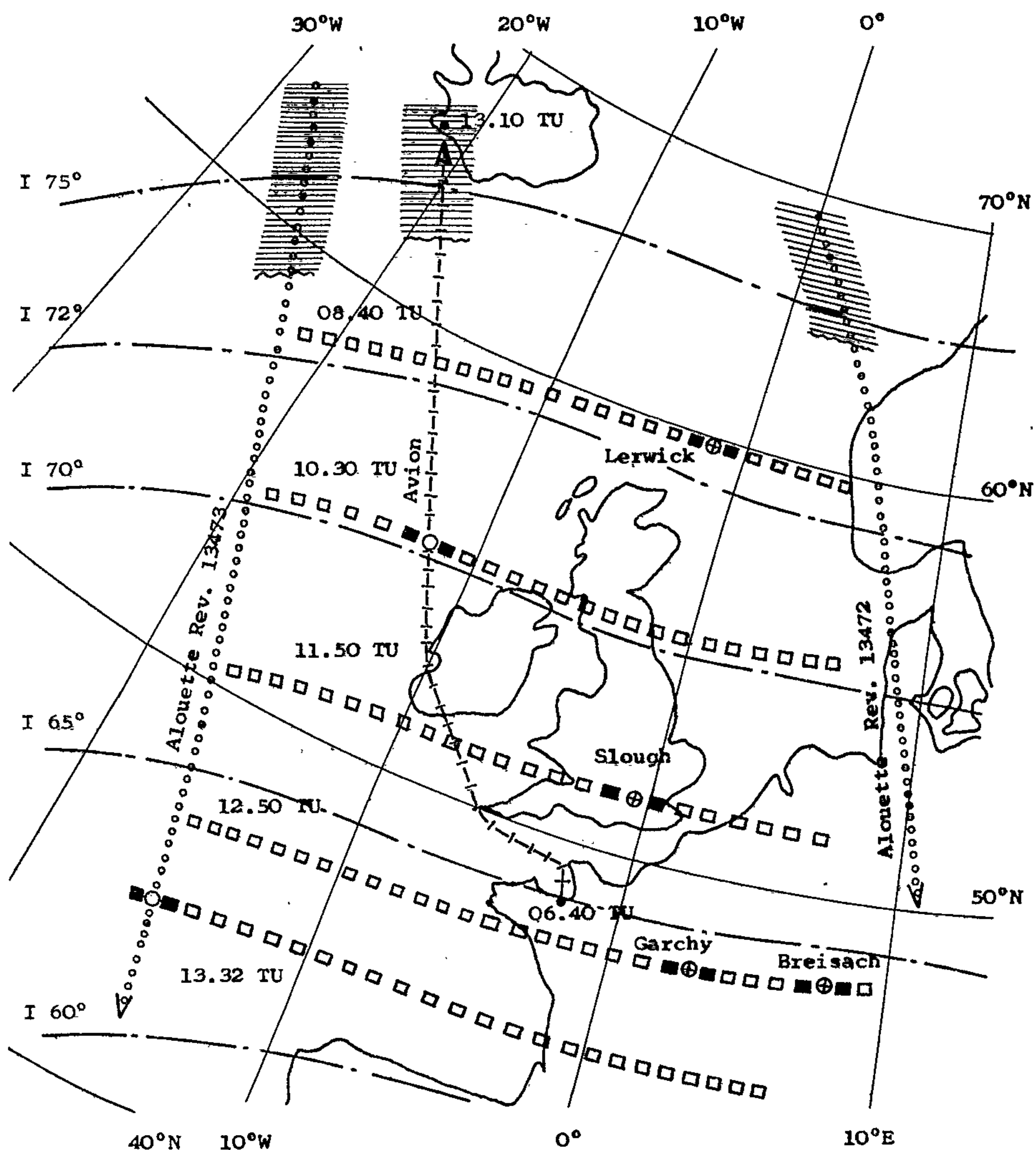


Fig. 1. — Carte des observations (12 juin 1965).

— · — lignes isoclines magnétiques;
ooooo projection d'orbite du satellite *Alouette*;
-ı-ı-ı- trajectoire de l'avion;
⊕ stations ionisphériques;
■○■ perturbation observée au niveau F;
□□□ front de perturbation extrapolé;
≡ traces diffuses systématiques.

Un exemple de perturbation observée par ces divers moyens le 12 juin 1965 est décrit sur la figure 1. Les observations de Lerwick à 8 h 40 m T. U., de Slough à 11 h 50 m T. U., de Garchy et Breisach à 12 h 50 m T. U., celles de l'avion à 10 h 20 m T. U., et celles du satellite à 13 h 32 m T. U. sont cohérentes, si l'on admet le déplacement d'un front d'irrégularité, parallèle aux isoclines du champ magnétique, se dirigeant vers l'équateur à la vitesse de 300 km/h (*fig.* 2). Elles sont également cohérentes si on leur admet une structure sensiblement alignée sur le champ magnétique terrestre. Ainsi pour les observations en avion (*fig.* 3), la pertur-

bation principale, entre 10 h 30 m et 10 h 40 m T. U., apparaît sur les ionogrammes successifs se déplaçant du niveau F maximal jusqu'au niveau E; transformé en hauteurs réelles, ce déplacement correspondrait, pour une irrégularité inclinée de 70° comme le champ magnétique, à un mouvement horizontal apparent de vitesse voisine de 200 km × cos 70° en 10 mn, soit 550 km/h; il correspondrait donc à un mouvement vrai à 250 km/h, en retranchant la vitesse de l'avion égale à 300 km/h. Cette valeur de la vitesse de la perturbation est, comme d'ailleurs celles déduites des observations en stations fixes, légèrement inférieure à la vitesse trouvée précédemment. Cette différence peut être interprétée en supposant que l'alignement sur le champ magnétique n'est pas strictement observé

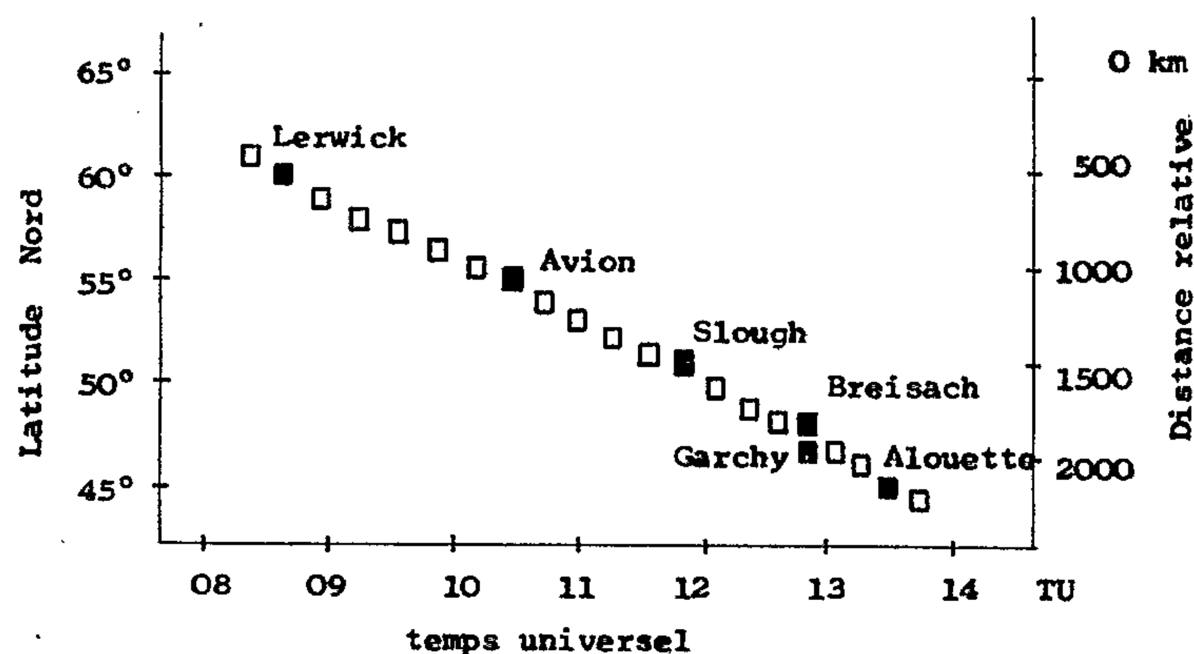


Fig. 2. — Vitesse de déplacement du front.
■ localisation géographique des observations;
□ extrapolation de la position du front.

aux altitudes basses, où une plus grande densité neutre du milieu entraîne un freinage plus important des particules chargées.

Au cours des cinq jours d'observations effectuées de jour, une cinquantaine de perturbations de ce genre ont été observées. Une structure alignée de ces perturbations sur le champ magnétique a été montrée, soit par la nature des traces irrégulières observées en satellite, telles que des traces dites « guidées », interprétées dans une Note précédente ([2]), soit par la comparaison des observations en stations fixes et en avion. Les observations en avion ont en outre permis de constater lorsque les vols avaient une direction Nord, donc opposée au mouvement des perturbations, que ces irrégularités se présentaient couramment par trains de plusieurs fronts distants de quelques dizaines de kilomètres environ (*fig.* 2). Lorsqu'ils avaient au contraire même direction, la persistance d'une irrégularité à un même niveau, ou l'absence prolongée de toute irrégularité, ont montré que la vitesse de l'avion (300 km/h environ) était voisine de celles des fronts.

Un autre résultat important découle de la comparaison des observations effectuées aux diverses latitudes. Les perturbations apparaissent généra-

lement sous forme de traces anormales nettes, caractéristiques d'une dimension d'irrégularité d'ionisation grande devant la longueur d'onde de sondage. Mais, si aux latitudes inférieures à environ 73 à 74° d'inclinaison magnétique (*fig.* 1) les traces normales sont elles-mêmes nettes, au contraire, aux latitudes supérieures, elles deviennent de plus en plus diffuses, ce qui est caractéristique d'irrégularités de dimensions faibles devant la longueur d'onde. Avant de sembler se perdre dans la zone diffuse de haute latitude, les perturbations nettes apparaissent encore au milieu des traces diffuses dans la zone de transition. Les limites de cette zone de transition pourraient correspondre à la zone de forts gradients de densité observée systématiquement à haute latitude ([3]).

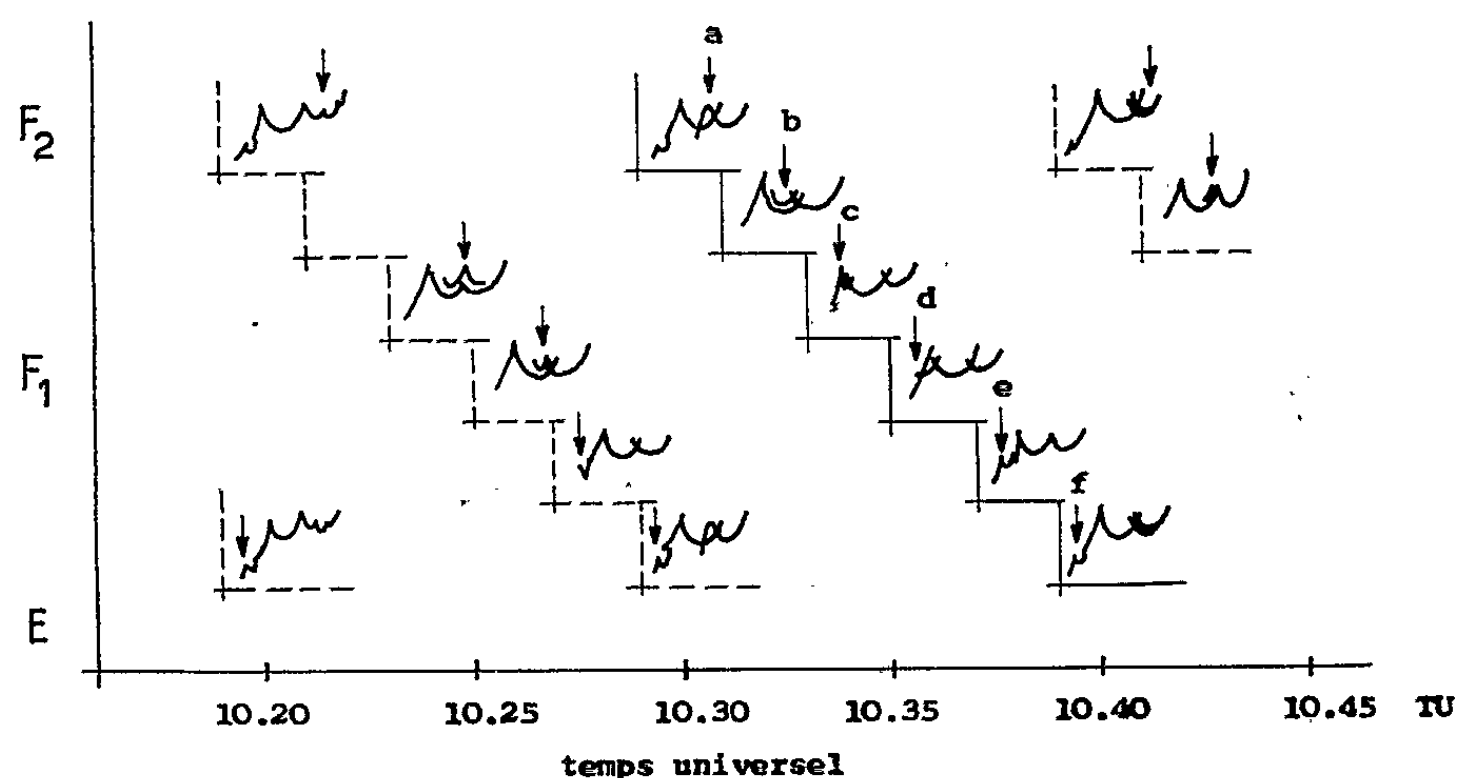


Fig. 3. — Aspect des irrégularités observées sur les ionogrammes avion. Les ionogrammes sont disposés sur une échelle d'altitude correspondant sensiblement à l'altitude des perturbations.

L'ensemble de ces observations doit pouvoir fournir une base expérimentale à une interprétation de ces perturbations, reposant sur l'existence d'une instabilité du plasma ionosphérique de haute latitude à l'origine de leur formation. Les forts gradients de densité et les courants importants existant dans la zone des traces diffuses à haute latitude, correspondent en effet à un plasma instable. Certaines oscillations longitudinales pourraient y être amplifiées, suivant l'un des processus récemment étudiés dans un autre cas ([4]), et correspondre aux perturbations observées. Une analyse quantitative de tels processus est en cours d'étude.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) J. M. Faynot et P. Vila, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5692.

([2]) F. du Castel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5689.

([3]) D. B. Muldrew, *J. Geoph. Res.*, 70 (II), 1965, p. 2635.

([4]) P. Waldteufel, *Étude de l'instabilité liée à la couche* E_s *équatoriale*, Note NT-35 du G. R. I., septembre 1965.

(*Groupe de Recherche ionosphérique, C. N. E. T., Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructure de l'ovule de Lin*, Linum usitatissimum *L. Les cellules du sac embryonnaire*. Note (*) de M. **Bernard Vazart** et Mme **Jacqueline Vazart**, présentée par M. Roger Buvat.

L'infrastructure des cellules fertiles reflète celle des tissus somatiques. On y trouve les mêmes organites, plastes et mitochondries étant parfaitement distincts. L'organisation générale du noyau est la même, mais la chromatine est dispersée sous une forme non identifiable. Les plastes semblent manquer chez les synergides dont le cytoplasme a une structure alvéolaire inhabituelle.

La rareté des informations concernant l'infrastructure du sac embryonnaire nous a incités à étudier celui du Lin dont les caractères cytologiques nous étaient déjà familiers. Ces observations ne s'adressent qu'à des sacs prêts à être fécondés. Les ovules de fleurs fraîchement épanouies, mais non pollinisées, ont été fixés par le tétroxyde d'osmium à 1 % ou le permanganate de potassium à 2 % (pH 7,4; 45 mn de fixation à la température de 2°; inclusion dans l'araldite). Les coupes n'ont pas été contrastées.

A maturité, le sac embryonnaire du Lin est constitué par quatre cellules uninucléées : la cellule initiale de l'albumen, l'oosphère et les deux synergides. Les antipodes se sont préalablement résorbées.

La cellule initiale de l'albumen emplit la presque totalité de l'espace disponible, car elle comprend une très volumineuse vacuole qui occupe toute la partie postérieure et moyenne du sac. Son noyau est situé vers le micropyle. Il est entouré d'une masse de cytoplasme qui est reliée d'un côté à la fine pellicule limitant la vacuole et qui se prolonge de l'autre par un manchon périphérique enveloppant l'oosphère et les deux synergides. L'oosphère, de volume moindre, contient aussi une vacuole, disposée à l'inverse de celle de l'initiale; son noyau est logé dans la région postérieure, à proximité du noyau secondaire. Les synergides sont très allongées et en majeure partie engagées dans le micropyle. Leur extrémité opposée vient s'insinuer entre l'oosphère et le manchon cytoplasmique formé par l'initiale de l'albumen.

Parmi ces éléments, ce sont les *synergides* qui présentent la structure la plus originale. Elles sont composées d'un cytoplasme dont l'aspect est tout à fait particulier (*Pl.* I, A et B). Il est en effet creusé d'une multitude d'alvéoles autour desquelles des trabécules extrêmement minces dessinent une sorte de réseau. Ces cavités paraissent isolées de la grande vacuole située dans le tiers inférieur de la cellule, mais il n'est pas exclu qu'elles proviennent de formations vacuolaires préexistantes. Pour autant qu'on puisse l'apprécier, elles n'ont pas non plus de rapports avec le réticulum endoplasmique. Celui-ci est très développé autour du noyau et partout où les trabécules sont plus épais; il est associé à de nombreux ribosomes.

Dans la trame cytoplasmique se trouvent aussi incluses de multiples mitochondries rondes, abondamment munies de digitations internes. Nous n'avons par contre décelé aucun élément plastidial.

Les synergides sont limitées par une membrane mince et plissée qui les isole des autres cellules et des dépôts de toute nature qui encombrent souvent le micropyle.

Oosphère. — La partie antérieure de la cellule, occupée par la vacuole, est encastrée entre les deux synergides. A ce niveau, le cytoplasme est réduit à un film qui ne contient guère que des gouttelettes lipidiques. Autour du noyau, à l'autre extrémité de la cellule (*Pl.* II), il est beaucoup plus abondant et renferme des plastes amylifères, des mitochondries, des inclusions lipidiques, et un ergastoplasme très fourni, riche en ribosomes. Plastes et mitochondries sont facilement reconnaissables par leur aspect et par leurs dimensions. On trouve aussi dans cette région quelques corps de Golgi de faible extension.

Le noyau de l'oosphère est normalement limité par une membrane double comportant de nombreux pores. A l'intérieur, la chromatine ne forme pas de chromocentres, ce qui confirme la structure déjà connue en microscopie photonique; on ne voit que des éléments fibrillaires répartis de façon homogène dans tout l'espace intranucléaire. Le nucléole est constitué d'un matériel granuleux, comme dans les tissus somatiques.

L'oosphère ne semble pas élaborer de membrane cellulosique. En certains points, son cytoplasme et celui de l'initiale de l'albumen arrivent au contact, probablement par leurs pellicules ectoplasmiques seules.

L'*initiale de l'albumen* peut être décomposée en trois régions. Autour des synergides, le manchon antérieur consiste en une frange de cytoplasme dans laquelle s'entassent de volumineux amas lipidiques (*Pl.* I, B). Au fur

EXPLICATION DES PLANCHES.

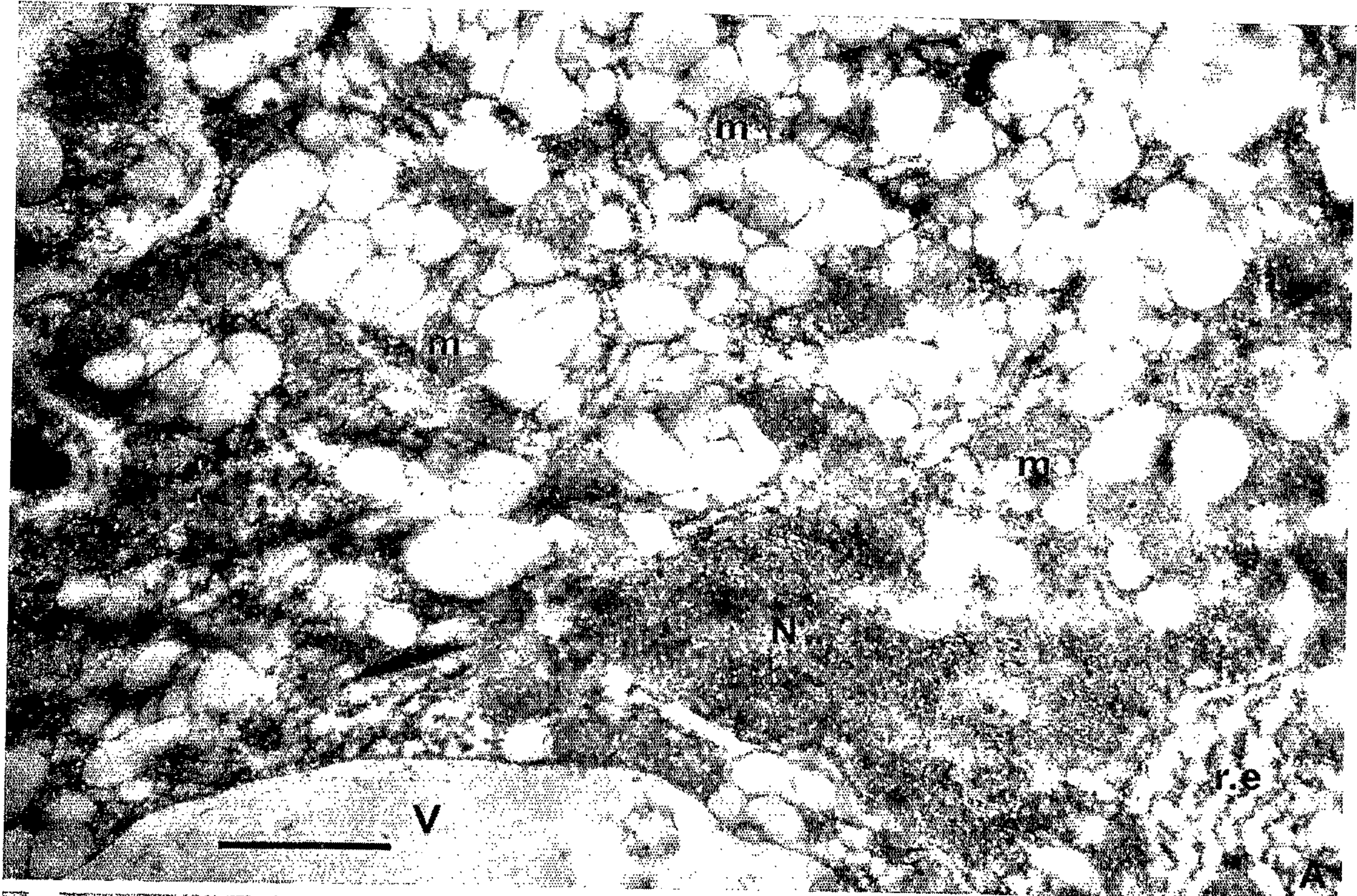
Sac embryonnaire du Lin.

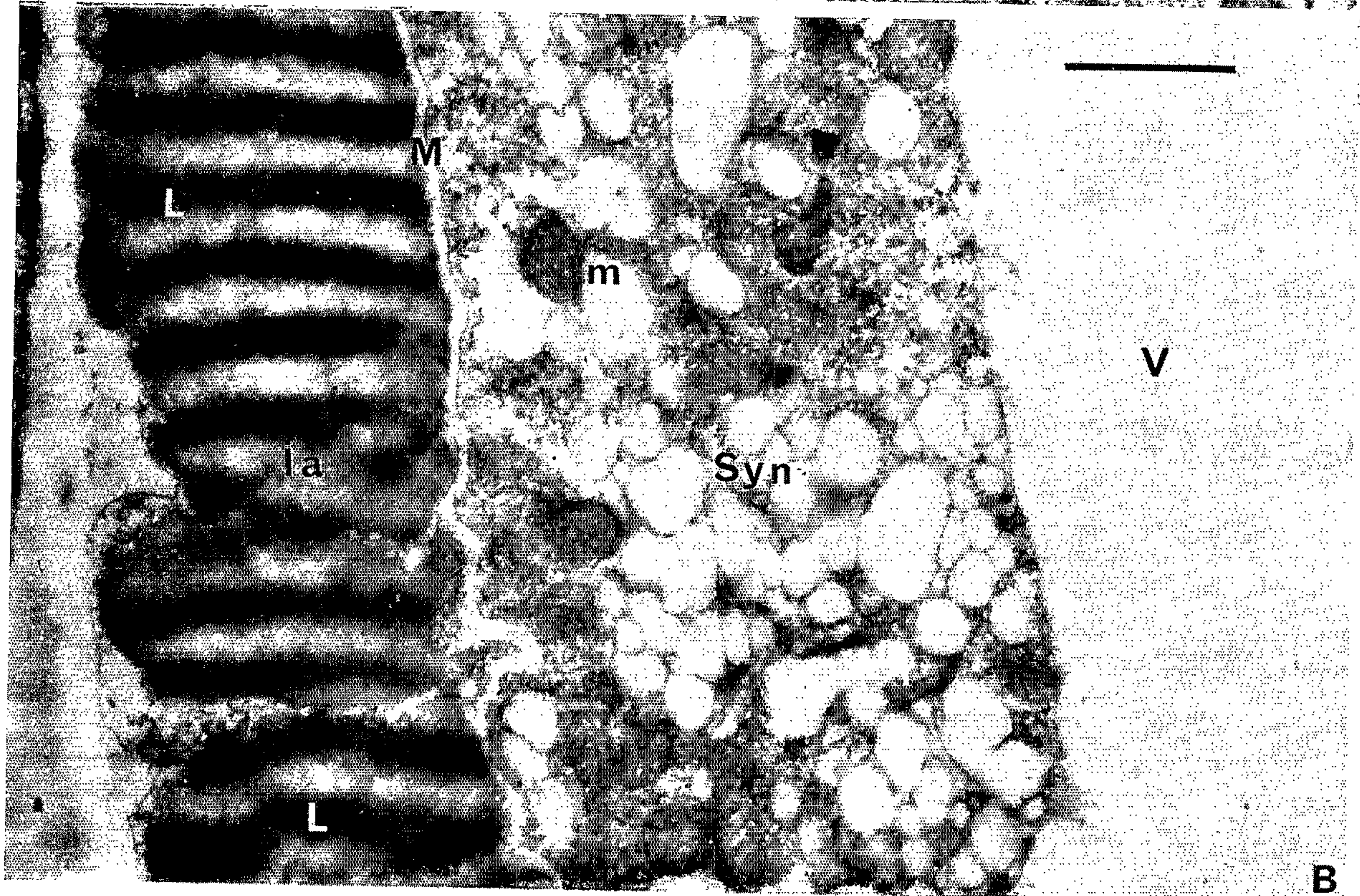
Légende. — *e. i*, espace intercellulaire; *G*, Golgi; *Ia*, cellule initiale de l'albumen; *L*, inclusions lipidiques; *M*, membrane cellulosique; *m*, mitochondrie; *N*, noyau; *nuc*, nucléole; *p*, plaste; *po*, pore; *r. e*, réticulum endoplasmique; *Syn*, synergide; *V*, vacuole.

Pl. I, II et III, OsO_4, sans contrastant. Pl. IV, $KMnO_4$.

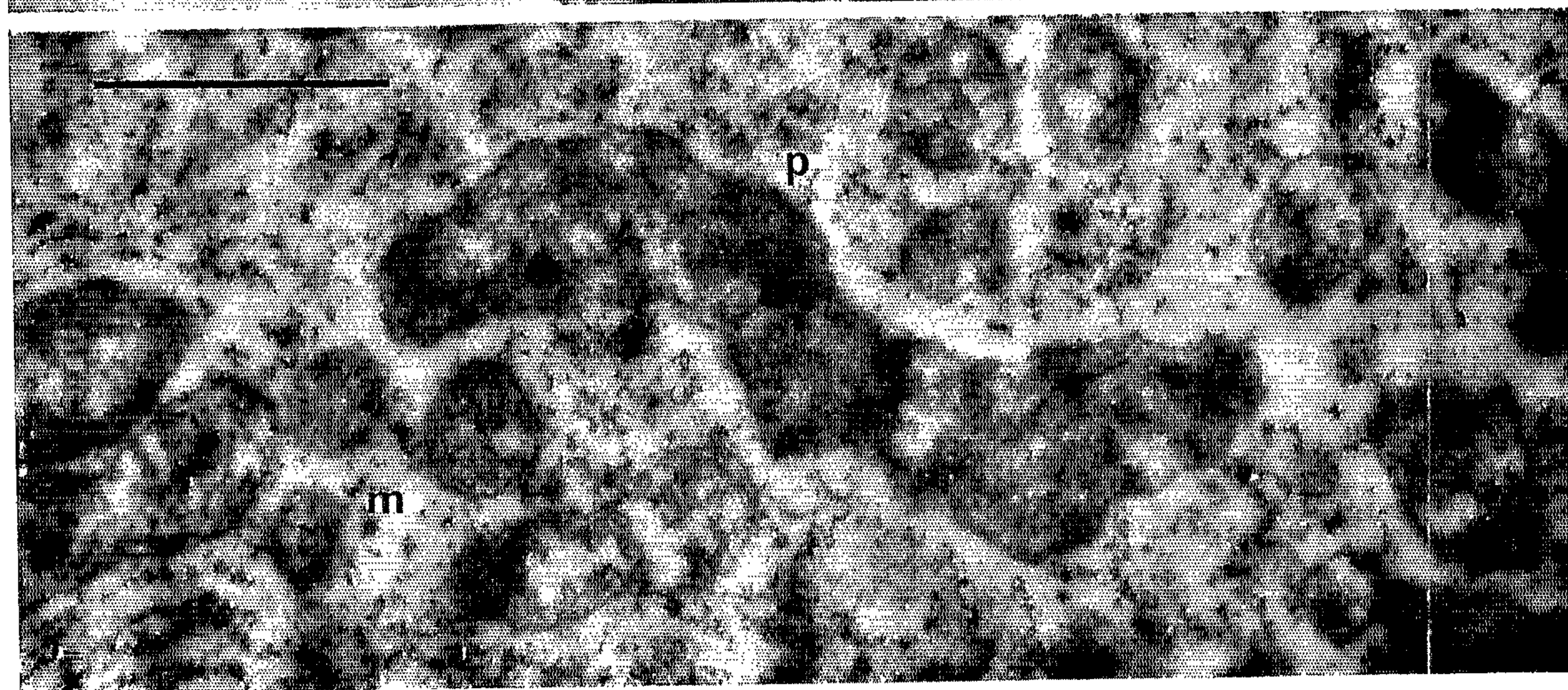
Pl. I (G × 20 000). Synergide; cytoplasme alvéolaire, avec nombreuses mitochondries riches en digitations internes et enserrées dans les trabécules; là où les travées cytoplasmiques sont plus épaisses : réticulum endoplasmique et ribosomes. A, partie moyenne de la cellule, au-dessus de la vacuole principale (la coupe effleure le noyau); B, partie basale entre la vacuole à droite et la masse lipidique située dans le cytoplasme de l'initiale de l'albumen à gauche; une membrane différenciée sépare les deux cellules.

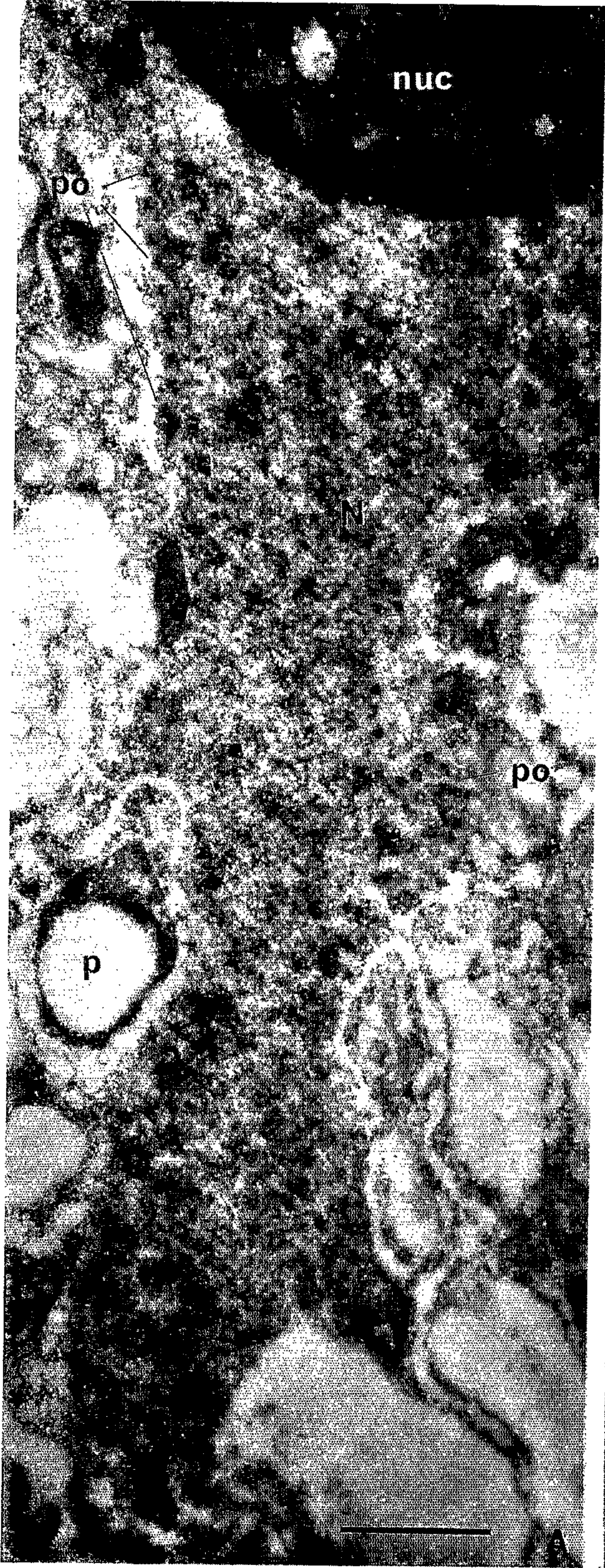
Pl. II (G × 30 000). Oosphère. A, portion du noyau et cytoplasme périnucléaire; plastes, mitochondries, ribosomes bordant les canalicules du réticulum endoplasmique, petits corps de Golgi; nombreux pores tout le long de l'enveloppe nucléaire. B, autre aire cytoplasmique.


m
m
m
N
r.e
V
A


M
L
m
V
la
Syn
L
B


V
m
m
r.e
p
p
G
e.i
p
N
po
m
A


p
m


nuc
po
N
po
p
A

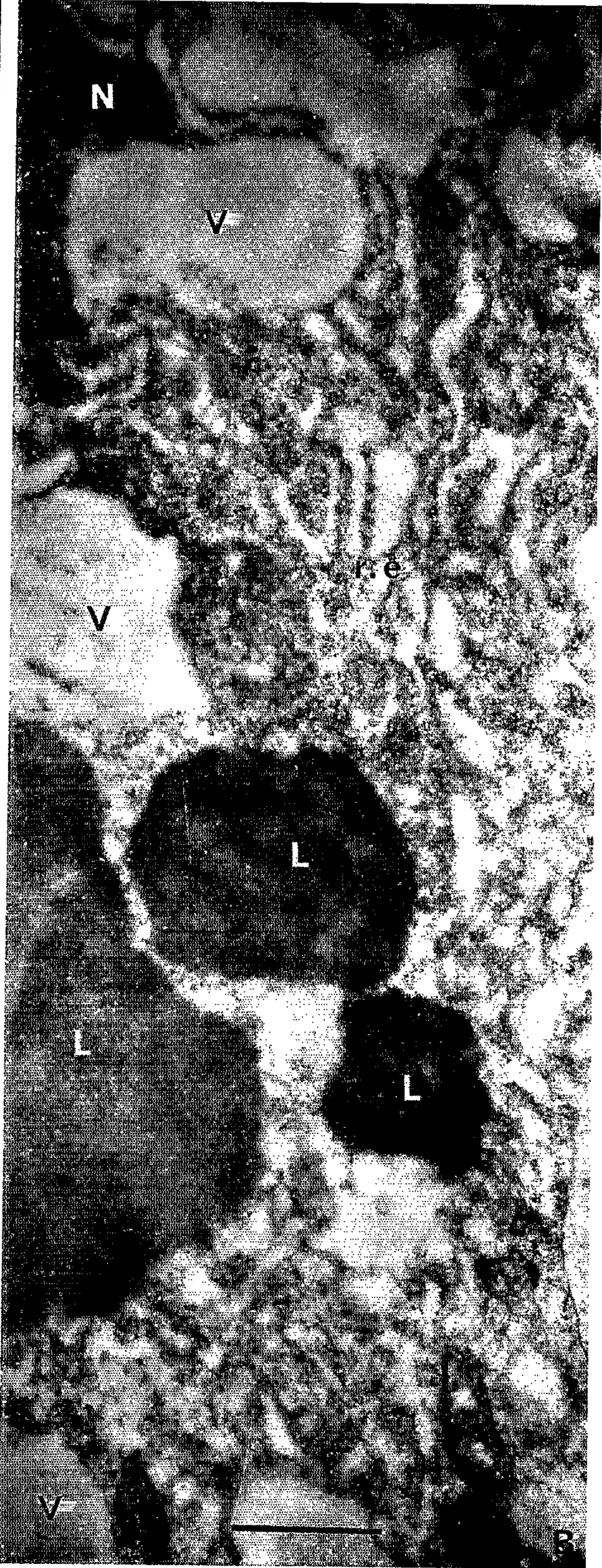
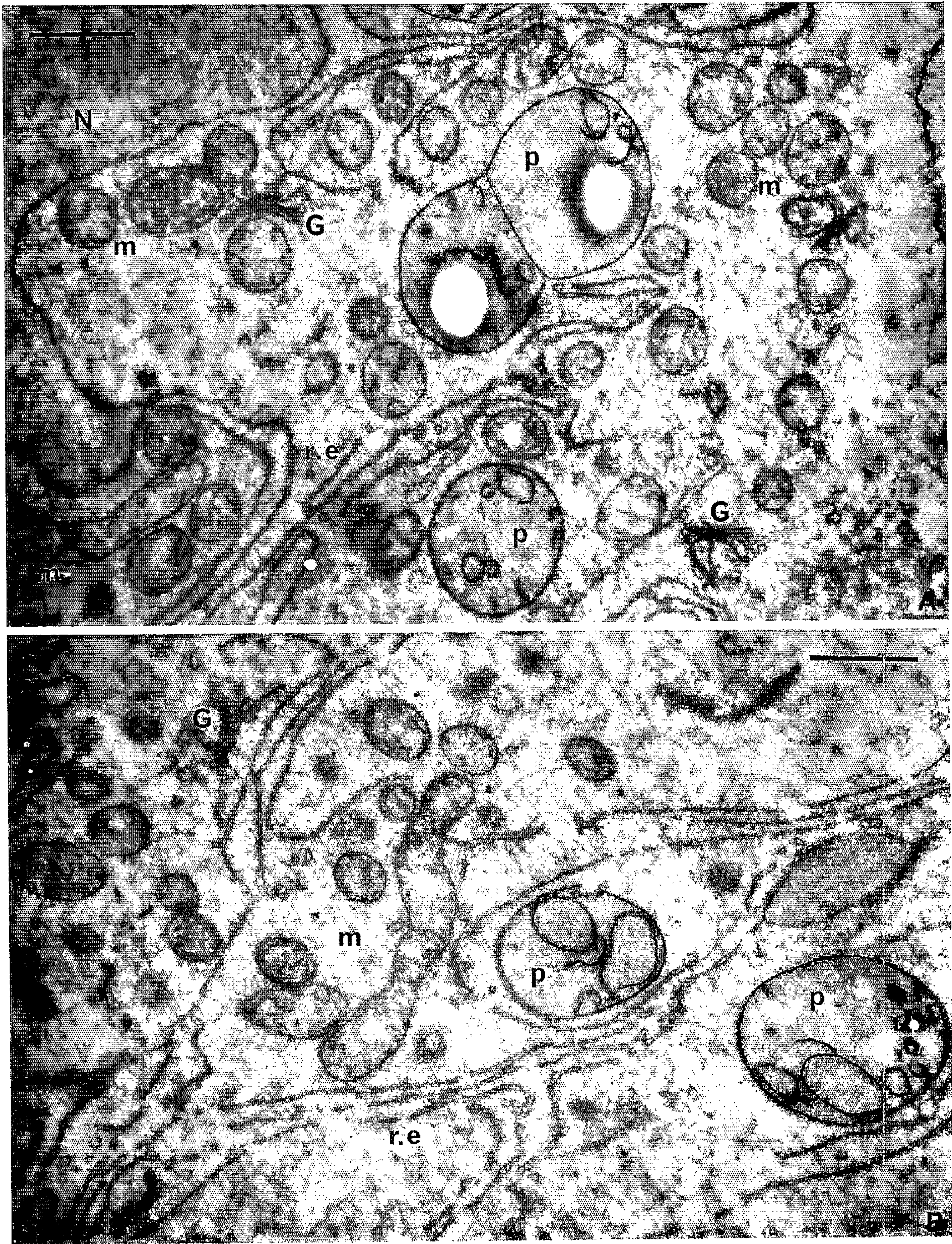

N
V
V
r.e
L
L
L
V
B

PLANCHE IV.



Pl. III (G × 20 000). Noyau secondaire et cytoplasme avoisinant. A, portion du nucléole et du noyau, sous forme d'un long tentacule portant de nombreux pores; B, cytoplasme situé immédiatement en dessous; amas de lipides, réticulum endoplasmique et vacuoles de dimensions variées.

Pl. IV (G × 18 000). Idem, mais après fixation par $KMnO_4$. A, noyau à contenu fibrillaire homogène; réticulum endoplasmique; petits corps de Golgi; plastes et mitochondries; B, autre portion cytoplasmique.

et à mesure qu'on se rapproche du noyau (*Pl.* III et IV), il s'y mêle des formations ergastoplasmiques de plus en plus denses et, dans la portion qui coiffe l'oosphère, le cytoplasme est très semblable à celui du gamète femelle; on y observe conjointement (*Pl.* IV) un réticulum endoplasmique bien développé, des mitochondries, des plastes et (*Pl.* III, B) de grosses masses lipidiques, plus volumineuses que celles de l'oosphère. Enfin, dans la pellicule qui borde la grande vacuole, les lipides sont moins abondants, et les autres constituants beaucoup plus clairsemés.

Les organites cytoplasmiques des deux cellules destinées à être fécondées se trouvent donc dans un état de différenciation comparable. Le chondriome *sensu stricto* est représenté par des éléments modérément allongés et riches en crêtes, dont la structure classique n'appelle aucun commentaire. Ils ne peuvent être confondus avec les plastes, nettement plus volumineux et d'organisation différente. Ceux-ci sont à l'état de proplastes, relativement gros, puisque leurs dimensions sont de l'ordre de 2 μ. Ils ne renferment que quelques ébauches de formations lamellaires qui s'enroulent ou se referment en anneau ou en petites vésicules dans le stroma. Ces formations coexistent avec de petits grains d'amidon, sans avoir de rapports particuliers avec eux.

Le noyau secondaire contient un nucléole remarquable par ses dimensions (son diamètre est souvent supérieur à 5 μ, *Pl.* III, A), par sa forme régulière et par les différents aspects de vacuolisation et même de cavulation qu'il montre souvent sur les coupes traitées et colorées pour la microscopie photonique. En microscopie électronique, ce nucléole apparaît pourtant homogène et de même structure que dans toutes les autres cellules. Il est formé d'un matériel granuleux creusé par endroits de petites « vacuoles » moins denses. Le reste du noyau, qui est profondément lobé, est réduit à des sortes de longs tentacules le long desquels on distingue de très nombreux pores (*Pl.* III, A). Il est difficile d'identifier la chromatine parmi un contenu granulofibrillaire relativement dense. Comme le noyau de l'oosphère, celui de la cellule initiale de l'albumen est dépourvu de chromocentres.

Sur toute sa face externe, en grande partie appliquée à la paroi du sac embryonnaire, le cellule initiale de l'albumen est enrobée par un dépôt assez mince qui la sépare de la cuticule sécrétée par les cellules de l'assise jaquette. Ce dépôt est absent sur la partie attenante à l'oosphère.

En résumé, si l'on excepte les synergides dont l'organisation particulière traduit sans doute la qualité de cellules spécialisées arrivées au terme de leur différenciation et destinées à péricliter rapidement après la pénétration du tube pollinique, on constate que l'infrastructure des cellules du sac embryonnaire ne présente pas d'autre originalité que l'état de la chromatine dans les noyaux. L'activité cytoplasmique, tant dans l'initiale de l'albumen que dans l'oosphère, paraît surtout intense au niveau du foyer créé par le rapprochement de ces deux noyaux, vers le tiers antérieur du sac. C'est là que sont rassemblés le plus grand nombre des mitochondries et des proplastes, ainsi qu'une quantité importante d'ergastoplasme. Les autres régions, qui constituent la portion la plus grande du sac embryonnaire, sont occupées presque exclusivement par des constituants paraplasmiques, vacuoles et substances de réserve, qui, chez le Lin, sont essentiellement composées de lipides.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(*Collège Scientifique Universitaire,*
33, *rue Saint-Leu, Amiens, Somme*
et *Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence de structures protéiques fibreuses dans les cavités du réticulum endoplasmique des cellules des jeunes ébauches foliaires de Lentille* (Lens culinaris *L.*). Note (*) de Mme **Arlette Lance-Nougarède**, présentée par M. Roger Buvat.

Dans les cellules parenchymateuses des jeunes ébauches foliaires de *Lens culinaris* L. des structures paracristallines, essentiellement protéiques, s'accumulent en faisceaux fibreux à l'intérieur des cavités du réticulum endoplasmique; elles ressemblent aux réserves protéiques des protéoplastes décrites chez d'autres espèces.

Au cours d'un travail expérimental sur le verdissement des plantules de Lentille nous avons suivi l'évolution infrastructurale des cellules parenchymateuses des jeunes ébauches foliaires et notre attention a été attirée par la présence de structures paracristallines qui s'organisent dans le cytoplasme. La cytologie classique a depuis longtemps signalé l'existence de cristalloïdes protéiques cytoplasmiques ou intranucléaires et leur origine a même été pressentie. Chez le *Rivina humilis*, par exemple, Stock ([1]) a montré que les cristalloïdes sont uniquement intranucléaires dans des conditions normales de culture, mais qu'ils peuvent aussi devenir cytoplasmiques en hypernutrition azotée. Des recherches de microscopie électronique ont récemment identifié des structures protéiques fibreuses dans les noyaux de diverses cellules animales, cellules salivaires des larves d'Abeille [Pochon et Masson ([2])] et macronoyaux de certaines souches du *Paramecium caudatum* [Vivier et André ([3])]. Des structures en faisceaux, très complexes et de nature chimique indéterminée, ont aussi été décrites dans le noyau et le cytoplasme des cellules embryonnaires du Blé [Poux ([4])], mais leur signification physiologique n'est pas connue. D'autre part, aucun rapport n'a été jusqu'ici signalé entre les formations protéiques fibreuses, reconnues comme cytoplasmiques, et les éléments figurés du cytoplasme.

Après fixation au tétroxyde d'osmium ou à la glutaraldéhyde postosmiée, les cellules parenchymateuses des jeunes ébauches foliaires de Lentille montrent des structures très denses, en fuseau rectiligne (*fig.* 1, 2, 6 et 7; *fig.* 9, *f*) ou légèrement arqué, (*fig.* 16, *fp*) mais orientées dans tous les plans et, de ce fait, sectionnées plus ou moins obliquement (*fig.* 4 et 5) ou transversalement (*fig.* 9 et *fig.* 14, flèches; *fig.* 15). Ces éléments, parfois isolés (*fig.* 1, *f* et *fp*) sont le plus souvent disposés en groupes (*fig.* 2 à 4; *fig.* 9 et *fig.* 14, flèches; *fig.* 15). Leur plus grande dimension est de 6 μ (*fig.* 2), alors que les sections transversales montrent que l'épaisseur de ces structures oscille entre 0,4 à 0,6 μ (Ex : *fig.* 9 et 14, éléments soulignés par des flèches). Leur identification en microscopie photonique par les techniques histochimiques classiques est donc assez malaisée. Nous avons pu cependant noter que la réaction PAS est négative à leur niveau, que le noir soudan B

ne les colore pas, tandis que le bleu de bromophénol mercurique leur confère une teinte bleu sombre, indiquant leur nature essentiellement protéique.

Des sections ultrafines longitudinales médianes (*fig.* 2 et *fig.* 9, *f*) ou tangentielles (*fig.* 6 et 7) de ces structures permettent de les interpréter comme des faisceaux constitués de longues et très fines fibrilles, *fi*, sensiblement parallèles et presque contiguës. Les images les mieux définies révèlent que les fibrilles sont formées d'une succession de très petits granules élémentaires (*fig.* 6 et 7; *fig.* 9, *ge*). Les sections transversales des divers faisceaux offrent des contours aux angles rentrants (*fig.* 9 et

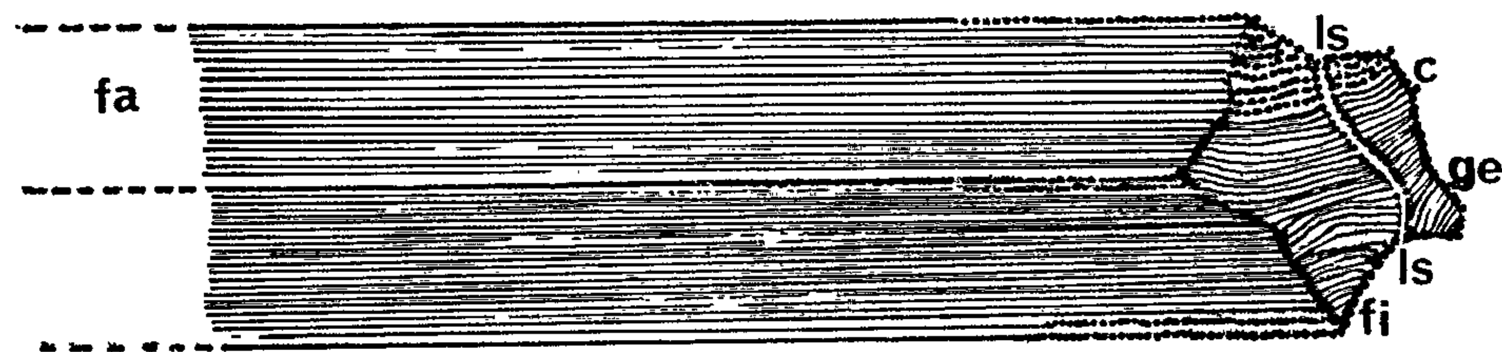


Fig. *a*. — Reconstitution schématique d'un faisceau protéique, formé d'un groupement ordonné de longues fibrilles, *fi*, nées de l'association de granules élémentaires, *ge*, figurés seulement pour les fibrilles périphériques du faisceau; ordonnance des fibrilles, dans l'épaisseur du faisceau, en couches, *c*, droites ou onduleuses et grossièrement parallèles. *fa*, l'une des faces du faisceau; *ls*, ligne de suture (G × 51 250).

fig. 14, flèches) : les faisceaux ne sont donc pas cylindriques. La figure *a* donne leur reconstitution schématique, dans l'espace.

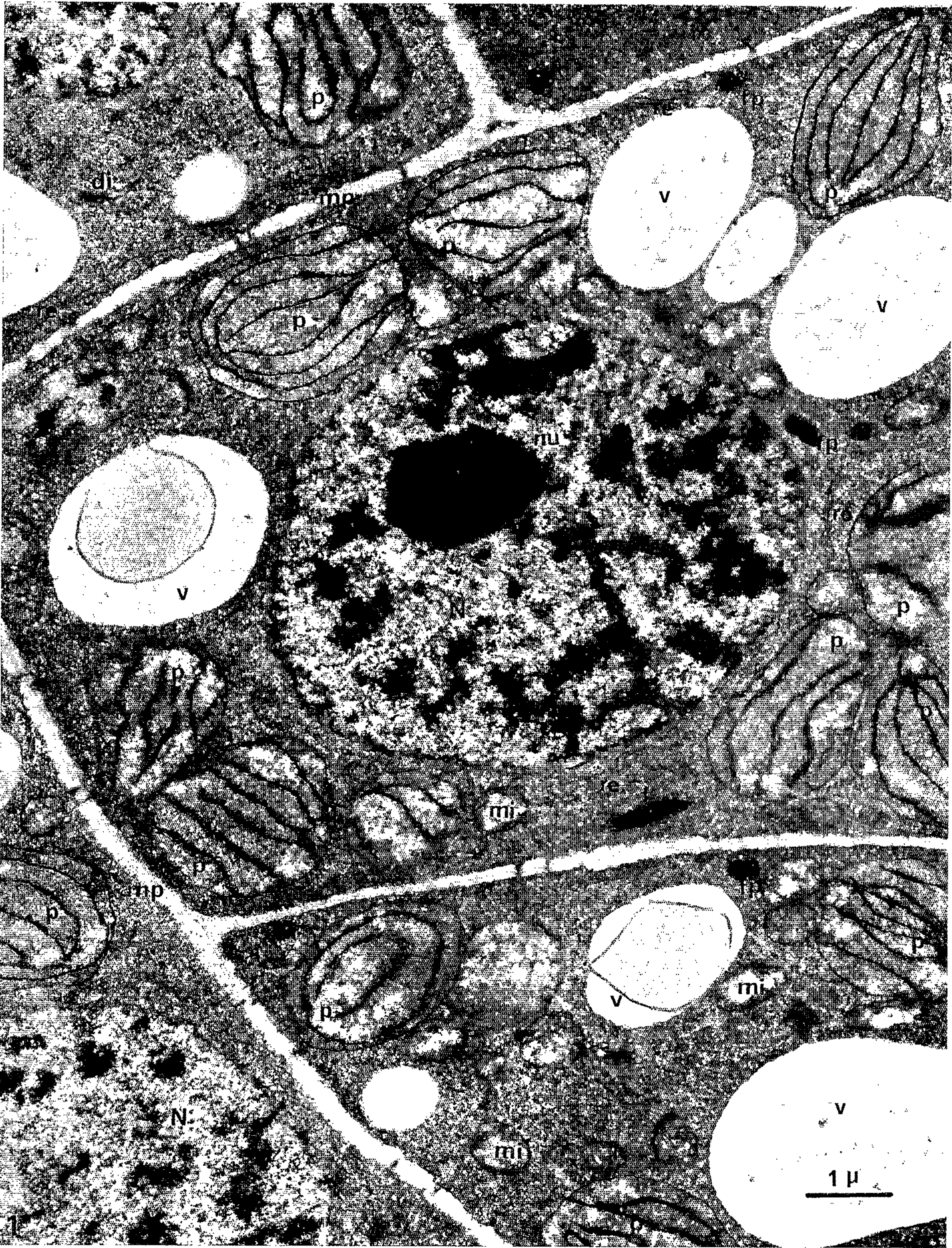
Dans l'épaisseur des divers faisceaux, les particules élémentaires qui construisent les fibrilles se disposent en des sortes de couches successives,

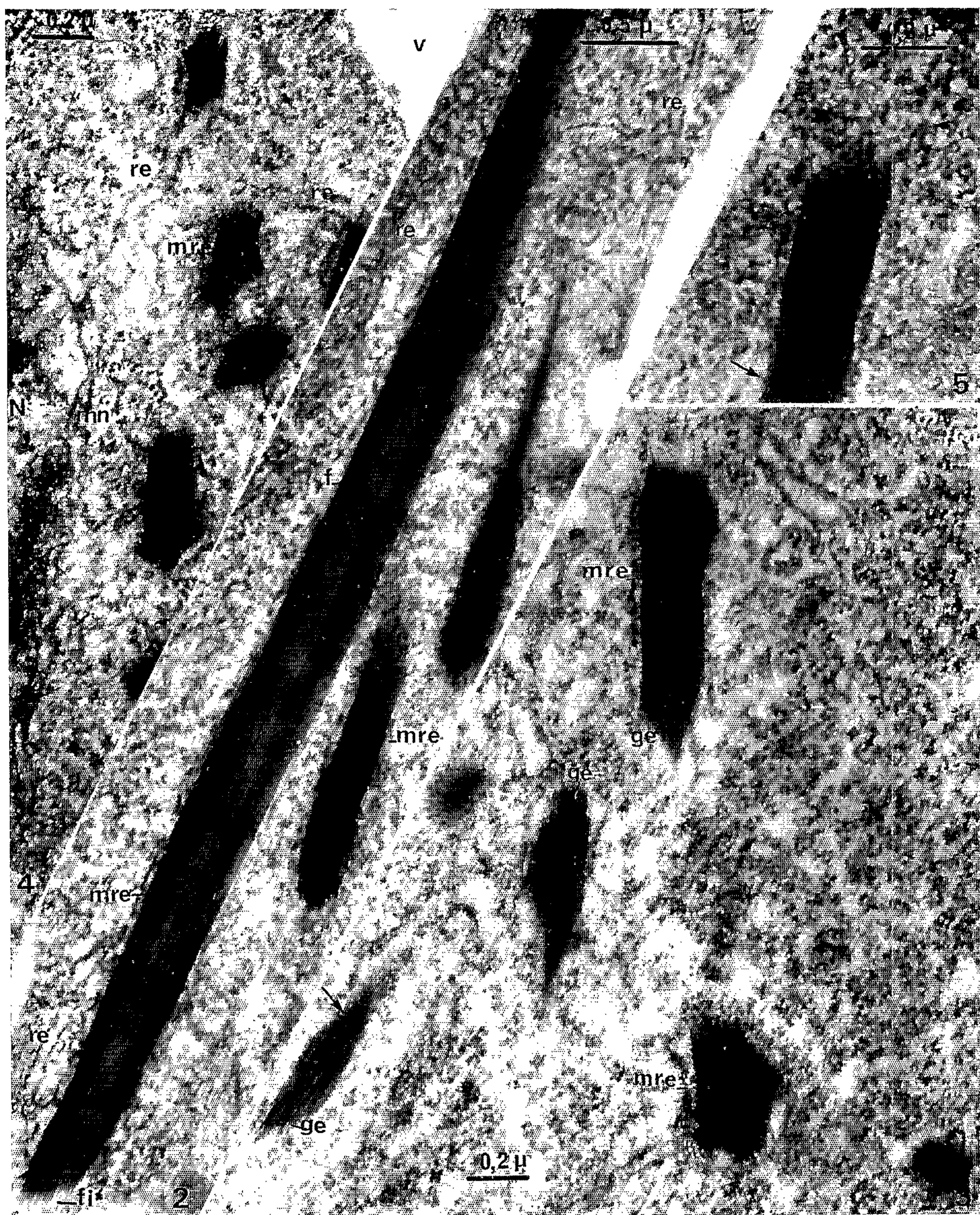
Explication des Planches.

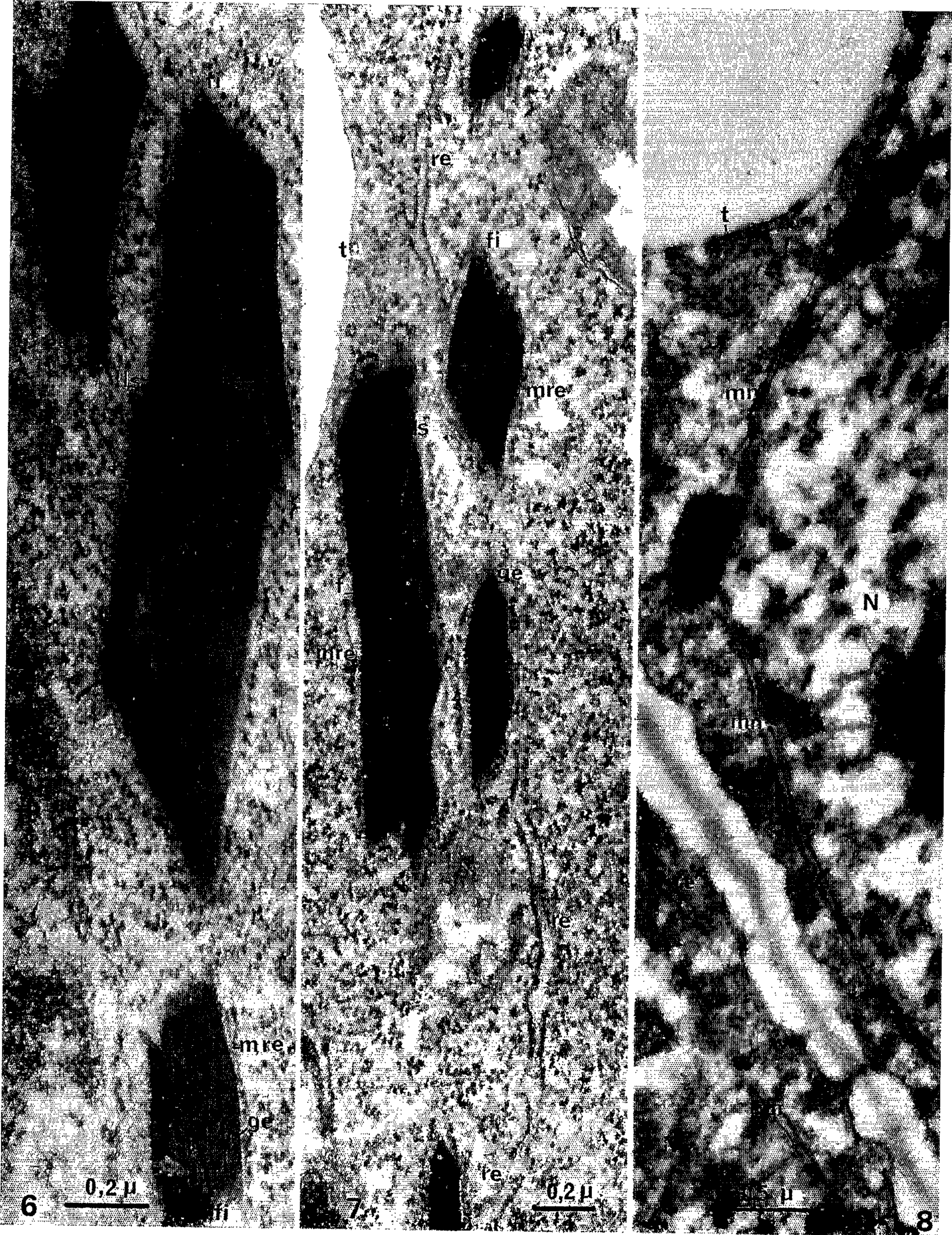
di, dictyosome; *fi*, fibrille; *fp*, faisceau protéique; *mn*, membrane nucléaire; *mp*, membrane pecto-cellulosique; *N*, noyau; *nu*, nucléole; *p*, plaste; *pe*, pellicule ectoplasmique; *re*, réticulum endoplasmique; *t*, tonoplaste; *v*, vacuole.

Fig. 1 à 15. — Ébauches foliaires de Lentilles cultivées à la lumière; cellules parenchymateuses; fixation glutaraldéhyde — OsO_4; araldite; contrastant $KMnO_4$.

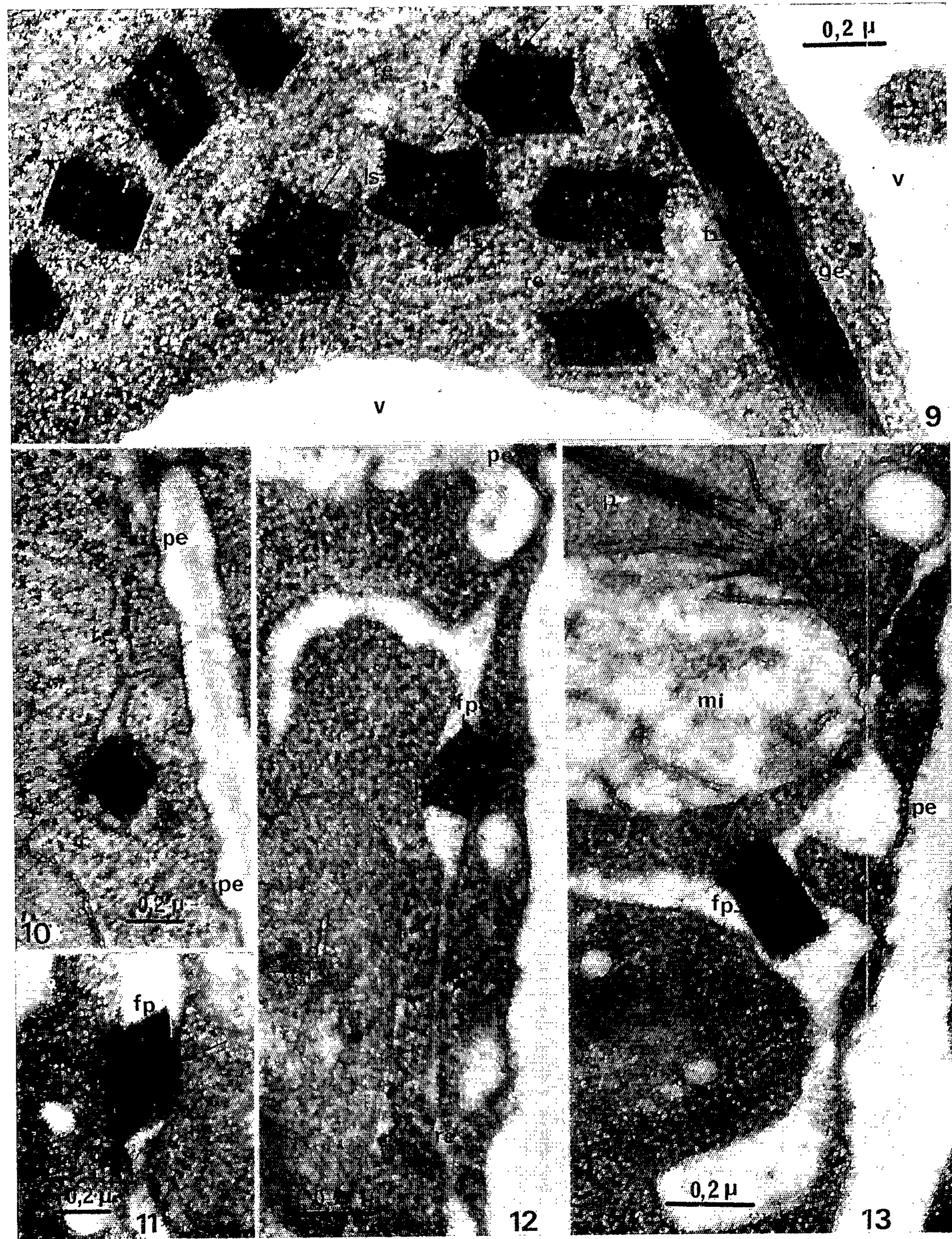
Fig. 1 : Jeune cellule parenchymateuse; plastes chlorophylliens et faisceaux protéiques *fp* isolés, en fuseau *f*, lorsque leur section est longitudinale (G × 14 500). — Fig. 2 : Section longitudinale axiale d'un faisceau protéique; membrane plasmique périphérique, *mre*, revêtue de grains R. N. P. (G × 33 750). — Fig. 3 et 4 : Sections tangentielles de divers faisceaux, fibrilles parallèles montrant, à certains niveaux, la succession de leur granules élémentaires, *ge* et, à d'autres, une striation (flèche). Profils *re* du réticulum en liaison avec la membrane nucléaire, *mn* (G × 51 250). — Fig. 5 : Détail d'un faisceau; associations ordonnées déterminant un aspect de striation oblique (flèche) (G × 68 750). — Fig. 6 et 7 : Aspects de faisceaux de fibrilles et de leurs granules élémentaires; *ls*, ligne de suture. Fig. 6 (G × 68 750); fig. 7 (G × 51 250). — Fig. 8 : Structure protéique localisée dans

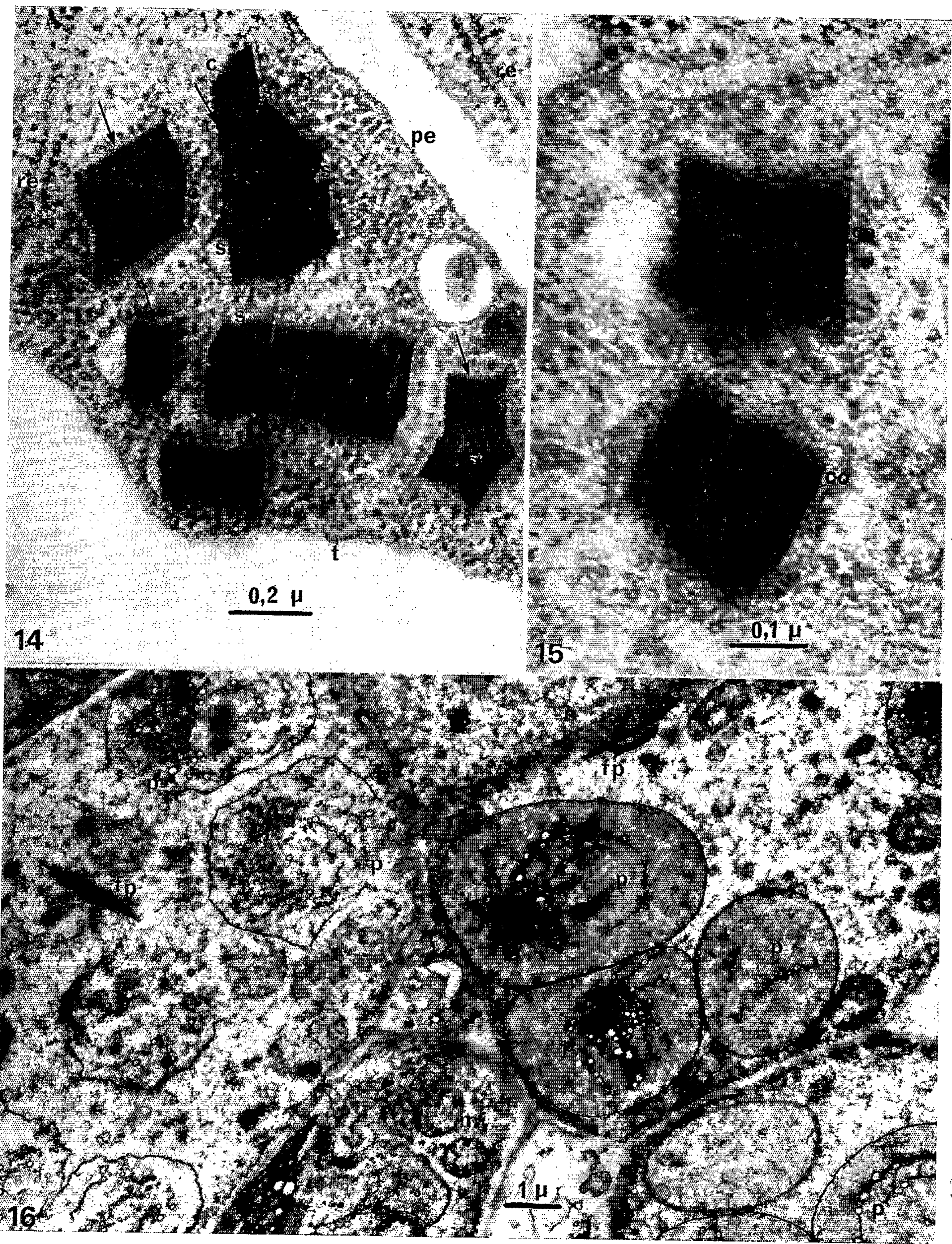

p
re
fp
di
mp
p
v
p
v
p
re
nu
fp
v
N
p
p
p
p
mi
re
p
mp
p
fp
p
v
mi
p
N
mi
v
1 µ
p
1


0,2 µ
v
re
re
re
mre
N
mn
f
re
5
mre
mre
ge
ge
4
mre
re
mre
ge
0,2 µ
fi
2


fi
6
0,2 μ
mre
ge
fi
re
t
fi
mre
s
ge
f
mre
re
7
0,2 μ
t
mr
N
8

*


0,2 μ
f
re
ls
v
ge
re
9
v
pe
pe
0,2 μ
10
pe
fp
re
12
mi
pe
fp
0,2 μ
13
fp
0,2 μ
11


c
re
pe
re
s
s
s
t
0,2 μ
14
ca
ca
0,1 μ
15
fp
p
p
fp
p
p
p
p
m
1 μ
16
p


mi
v
p
p
v
N
17
fp
v
p
18
0,5 µ
ve
s
N
dt
mi
re
fp
0,5 µ
p
19
ve
s
ve

l'espace périnucléaire (G × 32 250). — Fig. 9 : Éléments sectionnés longitudinalement, *f*, ou transversalement (flèches); association des fibrilles en figures géométriques aux angles rentrants; *ls*, ligne de suture; *s*, sinus (G × 68 750). — Fig. 10 : Structure protéique localisée dans une cavité du R. E.; membrane plasmique s'appliquant contre le faisceau, en continuité avec les profils du R. E. « rough » (G × 51 250). — Fig. 11 à 13 : Profils du R. E. dilaté et contenant des faisceaux protéiques. Fig. 11 (G × 51 250); fig. 12 et 13 (G × 68 750). — Fig. 14 : Sections sensiblement transversales de divers faisceaux; sur leurs faces, sinus, *s*, en V, témoignant d'une association probable d'éléments originellement indépendants (G × 68 750). — Fig. 15 : Sections transversales de fibrilles, ordonnées dans l'épaisseur du faisceau en couches successives irrégulièrement ondulées, *co* et parallèles (G × 130 000 environ). — Fig. 16 : Parenchyme foliaire de plantules étiolées. Structures vésiculaires dans les plastes et permanence des faisceaux protéiques. OsO_4; contrastant $KMnO_4$ (G × 9 500). — Fig. 17 à 19 : Localisation de la phosphatase acide. Technique de Gomori. Précipités de phosphate de plomb soulignant les lieux d'activité de l'enzyme contre la paroi de certaines vacuoles, dans les saccules, *s*, et les vésicules périphériques, *ve*, des dictyosomes; *di*, faisceaux protéiques dépourvus de précipités (G × 33 750).

sensiblement parallèles (*fig.* 14 et *fig. a, c*) souvent irrégulièrement ondulées (*fig.* 15, *co*) et distantes d'une cinquantaine d'angströms. L'existence fréquente, sur une ou plusieurs faces, de sinus en V très étroits (*fig.* 9 et *fig.* 14, *s*), laisse supposer que deux ou trois faisceaux, séparés à leur origine, puissent se réunir en un élément unique plus épais. A l'appui de cette interprétation, la figure 9 montre un élément ou l'on peut suivre une ligne de suture, *ls*, sur toute l'épaisseur du faisceau. Les sections longitudinales ou un peu obliques révèlent aussi la présence de telles lignes de suture (*fig.* 6 et *fig.* 7, *ls*). Sous certaines incidences, la superposition des deux types d'alignement, longitudinal et transversal, des particules élémentaires détermine des aspects de striation transversale ou plus ou moins oblique (*fig.* 3 et *fig.* 5, flèches). Les particules élémentaires des fibrilles s'associent donc en une structure définie et contractent entre elles des rapports géométriques d'où résulte une ordonnance « paracristalline ». Ces aspects ressemblent à ceux décrits par Buvat ([5]) pour les réserves protéiques des protéoplastes du *Phajus wallichii*, mais la localisation des deux types d'éléments est très différente.

Au voisinage des structures protéiques de Lentille, les longs profils du réticulum endoplasmique (R.E.) de type « rough » sont généralement abondants (*fig.* 2, 4 et 7; *fig.* 9, *re*). Une fine membrane plasmique qui porte des grains ribonucléoprotéiques (grains R.N.P.) s'applique contre les faisceaux (*fig.* 2 à 4 et *fig.* 7, *m re*) mais on ne peut saisir que rarement ses rapports directs avec les profils bordés de grains du R.E. typique. Toutefois, la figure 10 montre sans ambiguïté la section transversale d'un faisceau protéique nettement inclus dans une cavité du réticulum, *re*. Afin de nous assurer définitivement du lieu d'accumulation des structures protéiques, nous avons examiné les zones périphériques des échantillons, situées auprès des tissus sectionnés lors de la fixation. Dans ces zones, les cavités du R.E. sont plus ou moins dilatées et contiennent des faisceaux

protéiques (*fig.* 11 à *fig.* 13, *fp*). En certains lieux, les grains R.N.P. qui bordent les parois du réticulum (*fig.* 14, flèche) sont encore reconnaissables.

Des structures protéiques peuvent donc se former à l'intérieur des cavités du R.E. et il n'est pas rare de les observer également dans l'espace périnucléaire (*fig.* 8) que l'on sait être en continuité avec les cavités du réticulum. Ces formations existent dans les plantules étiolées (*fig.* 16) et sont toujours présentes quel que soit le régime lumineux sous lequel les plantes sont cultivées.

Il semble qu'on puisse considérer les structures protéiques de la Lentille comme des réserves identiques à celles qui se forment dans des plastes chez d'autres espèces. Elles ne sont pas l'équivalent des granules d'enzymes hydrolytiques, à aspect cristallin, décrits par Cronshaw ([6]), bien que certaines images de sections transversales ou obliques de faisceaux puissent leur ressembler (*fig.* 4 et 9); d'ailleurs, leur structure fibrillaire s'oppose à cette assimilation. De plus, les essais d'activité de phosphatase acide se révèlent négatifs à leur niveau (*fig.* 17 à *fig.* 19, *fp*). Au contraire, certaines vacuoles, *v*, toutes proches, ont leur paroi soulignée, du côté interne, par d'épais dépôts de phosphate de plomb qui traduisent la présence de l'enzyme; de même, les saccules et les vésicules périphériques (*fig.* 18 et 19, *s* et *ve*) des dictyosomes, *di*, contiennent de la phosphatase acide.

En conclusion, dans les jeunes ébauches foliaires de la Lentille, les parois du réticulum endoplasmique isolent du reste du hyaloplasme une réserve jusqu'alors décrite à l'intérieur des plastes. On sait par les recherches de Sickevitz et Palade ([7]) sur les cellules exocrines du pancréas de Cobaye, que le R.E., peut être un « collecteur » de substances d'élaboration; les descriptions précédentes constituent la première observation de phénomènes analogues chez les végétaux, ce qui appuie l'idée d'une constitution fondamentale commune dans les deux règnes.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) J. Stock, *Cohn's Beitr. z; Biol. d. Pflanzen*, 1893.
([2]) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3070.
([3]) E. Vivier et J. Andre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1848.
([4]) N. Poux, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 643-648.
([5]) R. Buvat, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 289.
([6]) J. Cronshaw, *Protoplasma*, 59, 1964, p. 318-325.
([7]) Ph. Siekevitz et G. E. Palade, *J. B. B. C.*, 4, 1958, p. 309-319.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations périodiques du nombre et de la longueur des cellules épidermiques dans les entre-nœuds successifs de la Fève* (Vicia faba *L.*). Note (*) de M. **Bernard Millet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez la Fève, la longueur et le nombre des cellules varient d'un entre-nœud à l'autre. Ces fluctuations semblent de nature périodique et paraissent liées entre elles par une relation inverse. Une hypothèse est proposée pour tenter d'expliquer ce phénomène.

Les tiges de Fève (variété « the Sutton ») qui ont acquis leur allongement définitif possèdent des entre-nœuds de longueur variable [1]. Nous pouvons estimer, à première vue, que ces différences résultent d'une variation de la longueur ou du nombre des cellules. En mesurant les cellules épidermiques des entre-nœuds, nous disposerons de données qui nous permettront d'envisager le phénomène à l'échelle cellulaire.

Les plantes utilisées pour nos recherches ont été cultivées en serre ou en salle conditionnée. Certaines d'entre elles ont été soumises à un traitement par l'acide gibbérellique. Nous avons vérifié que la longueur moyenne des cellules était statistiquement la même à tous les niveaux et sur toutes les faces d'un même entre-nœud; cependant, par mesure de sécurité, les lambeaux d'épiderme sont toujours prélevés dans la région moyenne de l'entre-nœud et sur le même côté de la tige (face adjacente à l'orthostique définie par la première préfeuille). Pour chaque entre-nœud d'une tige, excepté pour les derniers, nous mesurons la longueur moyenne de 75 cellules réparties sur trois ou quatres files longitudinales. Connaissant la taille de l'entre-nœud, nous pouvons calculer un nombre N qui représente le nombre moyen de cellules par file. Ces trois séries de données sont rassemblées dans des graphiques tels que ceux des figures 1 (plante témoin) et 2 (plante gibbérellinée). Les courbes contenues dans ces graphiques font apparaître en particulier : les différences de longueur des entre-nœuds le long de la tige, les variations de la longueur et du nombre des cellules d'un entre-nœud à l'autre et le caractère apparemment rythmique de ces fluctuations. Ces deux derniers points surtout retiendront notre attention, le premier ayant été étudié précédemment [1].

Pour préciser le caractère rythmique des variations observées, nous avons utilisé la méthode d'analyse de Brett et Dormer [2]. Cette méthode consiste à rechercher l'amplitude réelle des fluctuations, compte tenu de la croissance, et, d'après les données ainsi transformées, à déterminer la période susceptible d'être rencontrée. Les résultats obtenus concernant le nombre et la longueur des cellules, indiquent que l'hypothèse d'une alternance du sens des variations d'un entre-nœud au suivant peut être retenue. A partir de ces mêmes valeurs, nous avons contrôlé dans quelle

mesure les résultats observés étaient conformes aux résultats calculés. Pour ce qui est de la variation affectant la longueur des cellules, l'hypothèse est vérifiée dans 76,2 % des observations et dans 74,3 % en ce qui concerne le nombre des cellules. Les limites de l'intervalle de confiance sont respectivement 70,9-80,9 % et 68,9-79,5 %, pour un coefficient de sécurité de 95 %. Ces nombres semblent prouver que si l'alternance n'est pas absolument constante, elle paraît bien réelle.

Indépendamment du phénomène périodique, les graphiques montrent qu'un accroissement du nombre des cellules dans un entre-nœud (par rapport au précédent) s'accompagne, en général, d'une diminution de la longueur des cellules et réciproquement. Cette observation est vérifiée dans la proportion de 73,4 % (limites inférieure et supérieure de l'intervalle

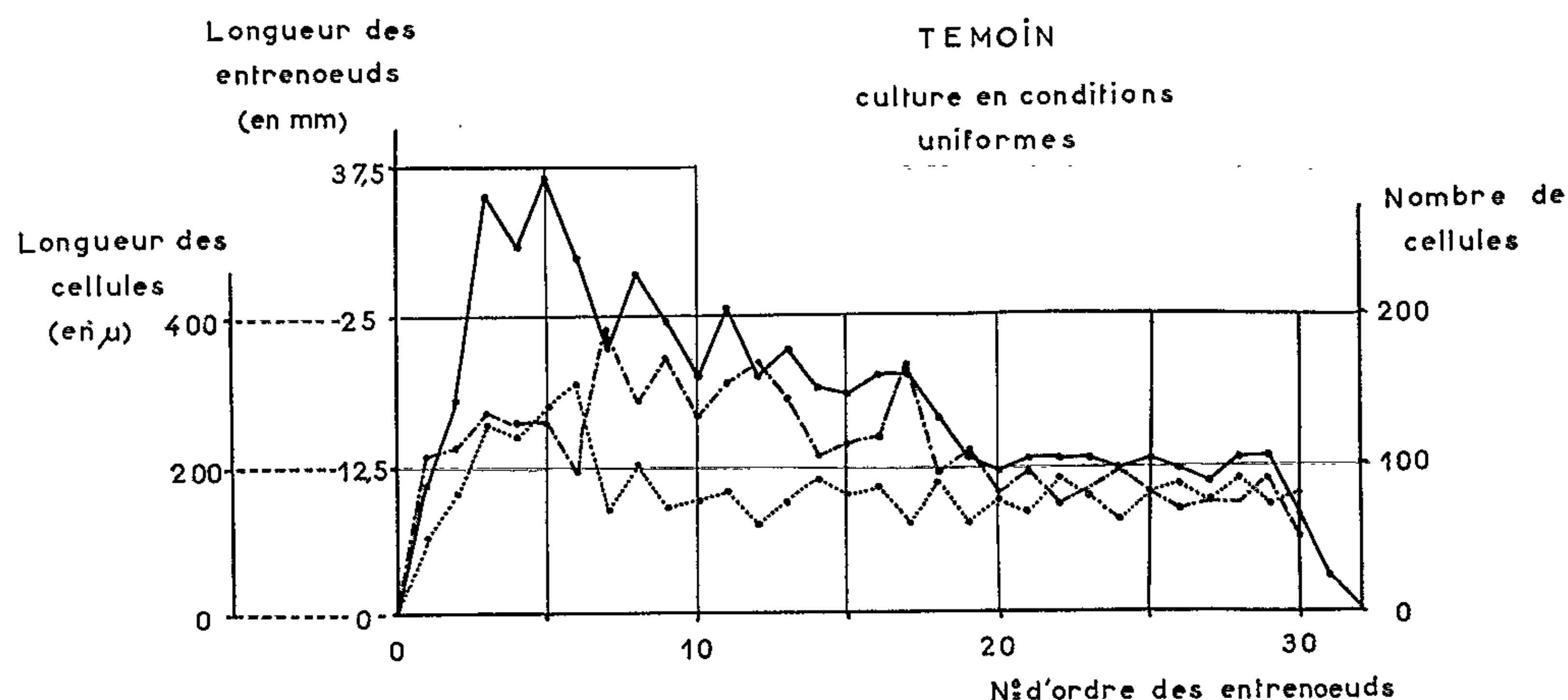


Fig. 1. — Graphique montrant les variations de la longueur des entre-nœuds, de la longueur et du nombre des cellules. *En trait plein :* longueur finale des entre-nœuds; *en trait discontinu :* longueur moyenne des cellules; *en pointillé :* nombre moyen de cellules.

de confiance : 68,3 et 78,1 %). Il reste à préciser si ces variations de sens contraire sont indépendantes ou si elles sont liées entre elles. Pour que les données soient comparables, nous devons les ramener à une échelle commune. Dans ce but, nous avons évalué le nombre N de cellules de chaque entre-nœud en pourcentage du nombre N correspondant de l'entre-nœud précédent ([3]). Le même procédé est utilisé pour ce qui est de la longueur des cellules, mais en calculant le rapport inverse. A partir de ces nouvelles valeurs nous déterminons le coefficient de corrélation entre les deux séries de données. Il est égal à + 0,50, ses limites de confiance étant + 0,475 et + 0,59. Le coefficient obtenu nous autorise à admettre que les deux facteurs sont liés et que le nombre et la longueur des cellules varient en raison inverse l'un de l'autre. Ceci n'est valable, en toute rigueur, que pour l'épiderme; mais il est permis de penser que les cellules des tissus sous-jacents sont soumises à la même loi. Les résultats acquis paraissent

indiquer que la tige de Fève est formée de deux catégories d'entre-nœuds : des entre-nœuds à cellules nombreuses mais courtes, et des entre-nœuds à cellules peu nombreuses mais longues. Si l'on compare maintenant la longueur des cellules et la dimension des entre-nœuds, on s'aperçoit, en tenant compte de tous les échantillons, que les entre-nœuds « longs » sont généralement constitués de cellules nombreuses et courtes.

Les données en notre possession sont très insuffisantes pour fournir une explication précise des mécanismes mis en jeu. Un point paraît acquis : les variations observées dans la longueur des entre-nœuds comme dans le nombre et la longueur des cellules, semblent indépendantes des conditions du milieu et se manifestent aussi bien en présence qu'en l'absence d'un traitement par l'acide gibbérellique. Si l'on considère seulement la dimension

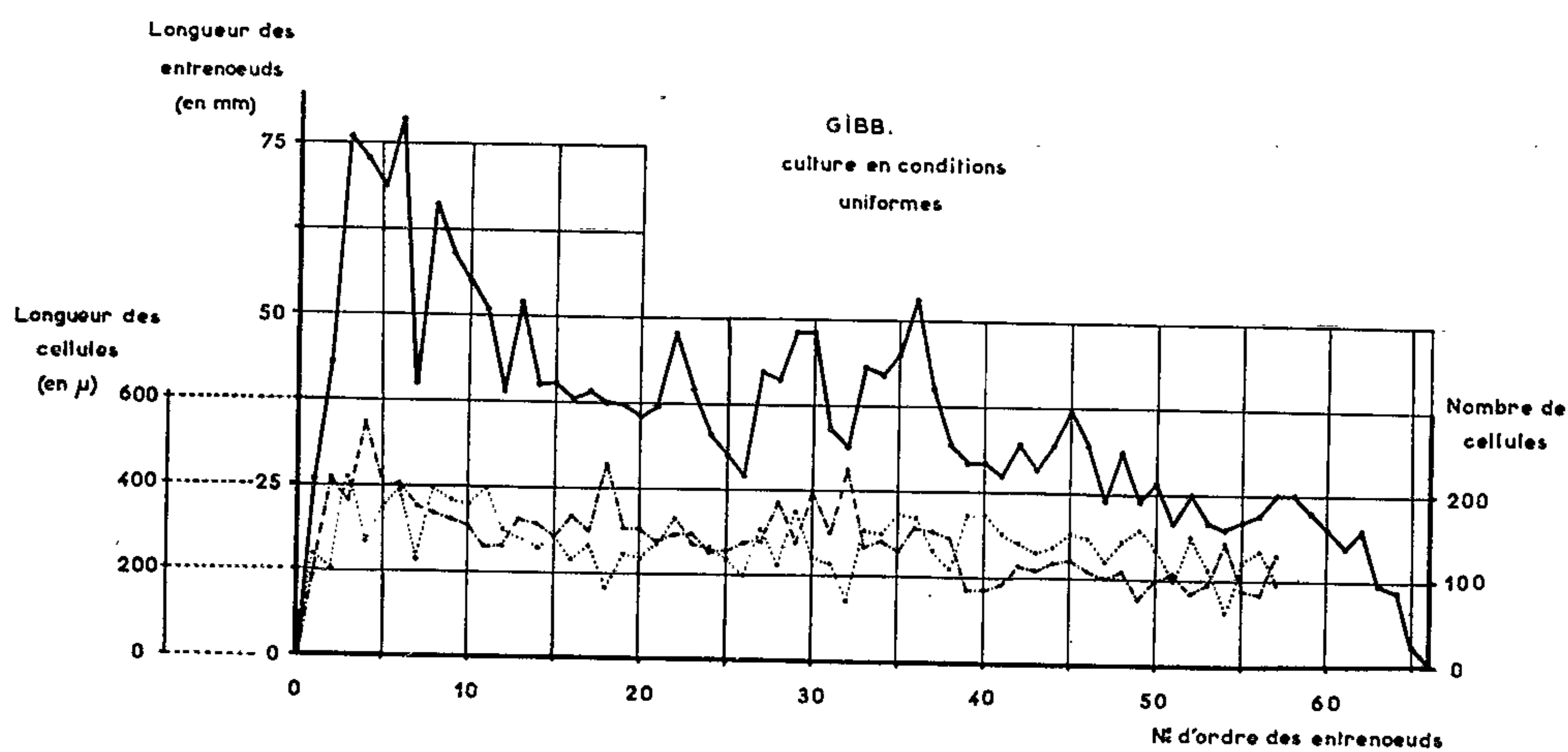


Fig. 2. — Même légende que la figure 1.

des entre-nœuds, on peut voir dans leur succession une tendance à la formation de faux-verticilles; vue sous cet angle, la tige de Fève présente dans sa forme des particularités qui évoquent certains phénomènes rencontrés en phyllotaxie, comme l'alternance des entrefeuilles (on appelle entrefeuille la distance séparant les feuilles le long d'une même hélice) [4]. Cependant une périodicité dans la longueur des entre-nœuds peut apparaître indépendamment du comportement des hélices foliaires les unes par rapport aux autres [5]. Dans le cas d'une plante à phyllotaxie distique, l'alternance : entre-nœud long - entre-nœud court, signifie que les feuilles d'une orthostique surmontent des entre-nœuds plus longs que les feuilles de l'autre orthostique; si ce rythme est attribué au comportement des deux hélices, il pourrait en fin de compte être ramené à des différences sectoriales entre les deux régions de l'apex. Nous n'avons pas fait de recherches dans ce sens. Mais si l'alternance n'est pas constante, comme c'est le cas ici, alors il n'y a pas vraiment une série de feuilles « favorisée » par rapport à l'autre. On est conduit à l'hypothèse que le caractère long d'un (ou éventuellement deux)

entre-nœud entraîne le caractère court du (ou des) suivant; le schéma d'un tel mécanisme semble se rencontrer souvent dans les structures périodiques les plus autonomes à l'égard des périodicités externes ([6]).

Considérons maintenant le phénomène non plus à l'échelle de l'entre-nœud, mais à l'échelle cellulaire. Nous avons vu qu'un entre-nœud long est généralement constitué de cellules nombreuses mais courtes, et inversement. Dans le développement de l'entre-nœud, pris dans son ensemble il apparaît donc un antagonisme entre la multiplication des cellules et le grandissement cellulaire. Par analogie avec ce que nous avons observé au voisinage des nœuds monomères de *Dipsacus* ([7]), et, peut-être en rapport avec le rythme des mitoses ([8]), nous pouvons tenter d'expliquer cet antagonisme par l'hypothèse suivante. Chaque entre-nœud disposerait, au moins potentiellement, d'un certain nombre de cellules, tantôt faible, tantôt élevé; il aurait, d'autre part, des potentialités globales d'allongement (d'origine trophique par exemple) équivalentes à celles de ses voisins immédiats et ces potentialités seraient partagées entre toutes les cellules. Ainsi, les fluctuations du nombre des cellules, d'un entre-nœud à l'autre, conditionneraient à la fois les variations de longueur des entre-nœuds et les variations de longueur des cellules.

Quoi qu'il en soit du bien-fondé de ces hypothèses dans le détail, la tige de Fève présente trois périodicités structurales jusqu'ici méconnues (nombre des cellules par entre-nœud, longueur des cellules, longueur des entre-nœuds) qui sont peut-être commandées par un mécanisme unique et dont l'origine endogène paraît certaine.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

([1]) B. Millet, *Contribution à l'étude de la croissance et des mouvements sur des plants de* Vicia faba *cultivés en serre ou en conditions uniformes.* (*Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Besançon, 1959, 75 pages); *Ann. sc. Univ. Besançon, Bot.*, 2e série, 20, 1964, p. 47-62; *Phyton* (Autr.), 11, nos 1-2, 1964, p. 66-68.

([2]) D. W. Brett et K. J. Dormer, *New Phytologist*, 59, 1960, p. 104-108.

([3]) P. Marsaud, Y. Courtot et L. Baillaud, *Ann. Fac. Sc. Univ. Clermont-Ferrand*, 26, (Biol. vég., n° 1), 1965, p. 149-173.

([4]) L. Plantefol, *Fondements d'une théorie phyllotaxique nouvelle. La théorie des hélices foliaires multiples*, Masson, Paris, 1947, 154 pages.

([5]) B. Millet, Y. Courtot et L. Baillaud, *Ann. sc. Univ. Besançon, Bot.*, 2e série, 17, 1961, p. 73-78.

([6]) L. Baillaud, *Rev. Quest. Sc.*, 25, 1964, p. 319-336; *Biol. med.*, 53, n° 3, 1964, p. 237-265.

([7]) B. Millet et L. Baillaud, *Bull. Soc. Bot. Fr. Mém.*, 42, 1963, p. 109-114.

([8]) A. Lance, *Comptes rendus*, 236, 1952, p. 844.

(*Laboratoire de Botanique, place Leclerc, Besançon, Doubs.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des stérols au cours de la germination à l'obscurité des graines de* Phaseolus vulgaris. Note (*) de Mme **Paulette Dupéron** et M. **Robert Dupéron** [1], présentée par M. Lucien Plantefol.

Au cours de la germination, les cotylédons tendent à s'appauvrir en stérols « libres », plus particulièrement en β-sitostérol. Au contraire, la quantité de ces substances augmente considérablement dans « l'axe » de la plantule en voie de croissance. On peut avancer l'hypothèse de l'existence d'une relation entre la croissance et une synthèse active des composés stéroliques.

De nombreux travaux se rapportent à l'isolement et à l'identification des substances stéroliques contenues dans les semences. Il en résulte que le β-sitostérol, à l'état libre ou combiné, est le stérol le plus souvent rencontré. Par contre, les données relatives à l'évolution de la quantité de stérols au cours de la germination sont encore fragmentaires et parfois contradictoires. Selon Schulze et Barbieri [10], le contingent stérolique de la plantule de Lupin augmente durant la germination à l'obscurité, mais diminue si cette dernière se déroule à la lumière. Beumer [5] observe chez des plantules de Pois et de Haricot une synthèse de stérols, quelles que soient les conditions de la germination, mais cependant plus accentuée à l'obscurité. Par contre Ellis [7] avec le Blé aboutit à des conclusions inverses de celles de Schulze et Barbieri. Par ailleurs, Mac Lachlan [9] constate une élévation du *pourcentage* des stérols, par rapport à la matière sèche, au cours de la germination à l'obscurité du Soja. Enfin, Terroine, Bonnet, Kopp et Vechot [11] décèlent une augmentation de la quantité de ces substances chez le Haricot, le Ricin, le Lin, etc., mais une diminution chez d'autres espèces comme le Soja et le Sorgho. Dans l'ensemble, en dépit de certaines contradictions et imprécisions, les données précédentes tendent à établir l'existence d'un enrichissement en stérols chez les plantules en croissance. Ce phénomène doit évidemment impliquer le déroulement de réactions de synthèse de ces substances. Or, des expériences récentes comportant l'introduction de précurseurs marqués (^{14}C-mévalonate, ^{14}C-squalène) prouvent qu'il en est bien ainsi [Arigoni [2]; Baisted, Capstack et Nes [3]; Fischer, Märkl, Hönel et Rüdiger [8]; Bennet et Heftmann [4]]. Toutefois, il n'est pas prouvé, par ces derniers travaux, que cette synthèse se traduit obligatoirement par un accroissement du contingent stérolique de la graine en germination, certaines molécules pouvant en effet se dégrader tandis que d'autres prennent naissance.

Compte tenu des résultats précédents, il nous a paru souhaitable d'entreprendre une étude approfondie de l'évolution des stérols au cours de la germination. De plus, au cours du travail exposé ici, relatif à la *germination à l'obscurité* des graines de *Phaseolus vulgaris* (var. Marocain nain,

Vilmorin) nous avons considéré d'une part le comportement des cotylédons et d'autre part celui de l'ensemble des « parties axiales » de la plantule : gemmule, hypocotyle, radicule.

Techniques utilisées. — Les stérols « libres » et combinés sous forme de stérides ont été identifiés et dosés après 0, 2 et 5 jours de germination, en présence d'eau distillée, à + 24° et à l'obscurité, dans les cotylédons et dans les « parties axiales » selon un mode opératoire décrit antérieurement par l'un de nous (6) et qui sera résumé brièvement ici :

Le matériel végétal est traité par l'éthanol bouillant. Après évaporation des alcoolatures le résidu est repris par l'éther de pétrole. L'extrait lipidique — après élimination des phosphatides et des acides libres — chromatographié sur colonne d'acide silicique donne diverses fractions : hydrocarbures; esters d'acides gras (y compris les stérides); stérols « libres »; combinaisons stéroliques complexes de nature inconnue. La fraction « esters » est saponifiée et l'insaponifiable obtenu, après chromatographie sur colonne d'acide silicique, fournit les stérols initialement présents sous forme de stérides. Des parties aliquotes des fractions « stérols libres » et « stérols initialement estérifiés » sont chromatographiées en phase gazeuse (chromatographe F et M Scientific type 720; détecteur à catharomètre) sur colonne d'une longueur de 2 m remplie de « chromosorb W » contenant 4,5 % de S. E. 30 (phase stationnaire), à la température de 270° (gaz vecteur : hélium; débit : 3,3 l/h). Cette technique permet de réaliser une bonne séparation du stigmastérol et du β-sitostérol. Par contre, le campestérol, dont le temps de rétention est assez voisin de celui du stigmastérol, se sépare incomplètement de ce dernier. Le dosage des différents stérols s'effectue en calculant la surface de chaque « pic », par la méthode de « triangulation » et en se rapportant ensuite à une courbe d'étalonnage établie préalablement pour chaque stérol (précision : ± 7 %).

Évolution des stérols libres.

			Graines non germées.	Après 2 jours de germination.	Après 5 jours de germination.
Cotylédons.	Quantité en mg pour 100 graines.	Matière sèche	27 800	23 600	15 484
		β-sitostérol	16,3	15,6	8,0
		Stigmastérol + campestérol	7,1	6,5	4,9
		Stérols totaux (*)	23,4	22,1	12,9
	% par rapport à la matière sèche.	β-sitostérol	0,059	0,066	0,052
		Stigmastérol + campestérol	0,026	0,028	0,032
		Stérols totaux	0,084	0,094	0,084
« Parties axiales ».	Quantité en mg pour 100 graines.	Matière sèche	395	795	5 274
		β-sistostérol	0,69	1,2	9,8
		Stigmastérol + campestérol	0,35	0,61	4,4
		Stérols totaux (*)	1,04	1,81	14,2
	% par rapport à la matière sèche	β-sitostérol	0,18	0,15	0,19
		Stigmastérol + campestérol	0,088	0,077	0,083
		Stérols totaux (*)	0,268	0,227	0,273

(*) Il n'est pas tenu compte dans les nombres ci-dessus des traces de cholestérol.

RÉSULTATS. — 1° *Nature des composés stéroliques présents dans les graines non germées de* Phaseolus vulgaris. — Nous l'avons précisée antérieurement ([6]) : Les stérols « libres » forment approximativement 0,09 % du poids de la matière sèche d'une graine entière. Les tissus des « parties axiales » montrent un pourcentage (0,268), plus élevé que celui des cotylédons (0,084). Le stérol le plus abondant est le β-sitostérol. Il constitue, à lui seul, environ les 2/3 du contingent stérolique « libre ». Viennent ensuite le stigmastérol et de petites quantités de campestérol. De plus, des traces de cholestérol ont pu être décelées ([6]). En outre les quantités de stérols estérifiés sont toujours très faibles et difficilement appréciables. Cependant, il est possible de constater que, là encore, le β-sitostérol prédomine. Enfin, il existe aussi dans la graine de Haricot, des combinaisons stéroliques complexes, non saponifiables, mais hydrolysables par HCl N; elles sont actuellement à l'étude.

2° *Évolution de la quantité de stérols au cours de la germination* (*voir* tableau). — *a. dans les cotylédons :* La quantité de stérols libres (contenus dans les cotylédons de 100 graines) demeure sensiblement stationnaire pendant les deux premiers jours de germination (gonflement de la graine et saillie de la radicule), puis s'abaisse — surtout celle du β-sitostérol — dans la suite, lorsque le poids des cotylédons diminue notablement (2e au 5e jour). Il n'a pas été possible de suivre avec précision l'évolution de la quantité, très faible, des stérols estérifiés; une diminution paraît cependant probable;

b. dans les « parties axiales » : Un accroissement de la quantité de stérols libres s'observe au cours de la germination. D'abord peu accentué, il devient très accusé du 2e au 5e jour, c'est-à-dire lorsque l'allongement de l' « axe » de la plantule devient particulièrement rapide (longueur de l'hypocotyle : 5 à 7 cm au 5e jour de germination). L'enrichissement en stérols libres qui porte à la fois sur le β-sitostérol et sur l'ensemble : stigmastérol-campestérol, implique obligatoirement une synthèse de ces constituants, car la quantité de stérols apparaissant dans « l'axe » est plus élevée que celle qui disparaît des cotylédons. En ce qui concerne les stérols estérifiés, là encore, les concentrations sont trop faibles pour en discerner avec certitude l'évolution.

Si l'on considère maintenant les résultats précédents, non plus exprimés en *quantité par organe*, mais en pourcentage de la matière végétale sèche, on constate que le *taux* des stérols libres dans les « parties axiales » (comme d'ailleurs dans les cotylédons) ne subit pas de variations importantes. Le fait que la quantité de stérols des « parties axiales » augmente au cours de la germination, sans que, pour autant, il y ait élévation du pourcentage, laisse penser que d'une manière plus générale la croissance doit s'accompagner d'une synthèse des composés stéroliques et que ces derniers sont probablement des constituants permanents de la matière vivante végétale.

En conclusion, au cours de la germination à l'obscurité, les cotylédons de la graine de Haricot s'appauvrissent en stérols libres, tandis que, au contraire, un accroissement marqué de la quantité de ces substances se manifeste dans les « parties axiales » en croissance.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Simonotti, aide technique du C. N. R. S.

(2) D. Arigoni, *Experientia*, 14, 1958, p. 153.
(3) D. J. Baisted, E. Capstack et W. R. Nes, *Biochemistry*, 1, no 3, 1962, p. 537.
(4) R. D. Bennett et E. Heftmann, *Phytochemistry*, 4, 1965, p. 475.
(5) H. Beumer, *Biochem. Z.*, 259, 1933, p. 469.
(6) P. Dupéron, *C. R. Soc. Biol.*, 158, no 12, 1964, p. 2454.
(7) M. T. Ellis, *Biochem. J.*, 12, 1918, p. 1960.
(8) F. G. Fischer, G. Märkl, H. Hönel et W. Rüdiger, *Ann. Chem. Dtsch*; 657, 1962, p. 199.
(9) P. L. Mac Lachlan, *J. Biol. Chem.*, 114, 1936, p. 185.
(10) E. Schulze et J. Barbieri, *J. Prakt. Chem.*, 25, 1882, p. 159.
(11) E. P. Terroine, R. Bonnet, G. Kopp et J. Vechot, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 9, 1927, p. 678.

(Laboratoire de Biologie végétale du Collège Scientifique Universitaire de Tours, Indre-et-Loire.)

ÉCOLOGIE VÉGÉTALE. — *Instabilité de l'équilibre biologique des forêts de l'Australie tropicale orientale et de la Nouvelle-Calédonie.* Note (*) de M. **André Aubréville**, présentée par M. Roger Heim.

Deux types de forêts couvrent l'Australie tropicale orientale, dans les États du Queensland et des Nouvelles-Galles du Sud : les forêts denses tropicales et les forêts d'Eucalyptus. Les premières ressemblent à toutes les forêts tropicales du monde caractérisées par le mélange intime de très nombreuses espèces, l'abondance des lianes, des épiphytes, la présence commune d'arbres à contreforts, etc. Elles se trouvent dans la bande côtière pluvieuse, parfois très étroite, longue de près de 3 000 km, comprise entre des chaînes de montagnes alignées du Nord au Sud et la mer de Corail. Dans cette bande s'allonge un chapelet de forêts denses isolées, réduites souvent à des forêts de vallons, ou nichées dans des creux et ravins sur les flancs des montagnes, parfois, au contraire, coiffant les crêtes, mais aussi constituant des massifs encore importants. Partout elles sont au contact des forêts d'Eucalyptus qui les entourent de tous côtés.

Ces paysages découpés de forêt dense sont communs à tous les pays tropicaux montagneux du monde. Ils sont le résultat des défrichements et des incendies. Depuis le peuplement européen beaucoup de forêts denses ont en effet été détruites en Australie pour l'extension des cultures et des pâturages. Cependant, la fragmentation de ce qui, vraisemblablement, fut autrefois une bande forestière continue est si extrême, que la seule explication du déboisement par l'européen et même avant lui par une population indigène peu nombreuse ne satisfait pas pleinement l'esprit.

Les conditions de la cohabitation de deux types de végétation et de leurs flores sont encore plus surprenantes. La structure de la forêt dense tropicale est très différente de celle de la forêt d'Eucalyptus. Celle-ci est une formation très ouverte, à une seule strate d'arbres au couvert clair dû au feuillage léger des cimes et à la disposition verticale des feuilles, laissant filtrer les rayons du soleil. Le sol est couvert d'un tapis herbacé ou encore d'un sous-bois arbustif qui peuvent brûler sans que la futaie en souffre beaucoup. Les flores paraissent issues de deux mondes différents. Celle de la forêt dense, très riche en espèces, a beaucoup d'affinités avec la flore tropicale malaise et papoue; elle compte aussi des éléments australiens endémiques. La flore de la forêt d'Eucalyptus est constituée presque exclusivement d'espèces d'Eucalyptus, peu nombreuses en chaque lieu, mais très nombreuses à l'échelle du continent, puisqu'on reconnaît environ 500 espèces outre de nombreuses variétés et hybrides. Pas de lianes, ni d'épiphytes dans cette forêt lumineuse. Le contraste entre les deux forêts et les deux flores est frappant [1]. Or, elles cohabitent dans les mêmes conditions du milieu bioclimatologique ce qui est étrange d'un

point de vue écologique. Les actuelles forêts denses persistent souvent sur les terres les plus fertiles, tandis que la forêt d'Eucalyptus occupe plutôt des terres pauvres, mais il y a aussi des forêts denses sur des sols pauvres. La carte des sols ne correspond pas exactement à la distribution des forêts denses et des forêts d'Eucalyptus.

Apparemment, les deux flores se tiennent strictement chacune dans leur domaine. Cela se conçoit, puisque les Eucalyptus ne peuvent vivre qu'à la vive lumière, tandis que les espèces de la forêt dense, recherchent ou au moins supportent le couvert sombre. Nous avons observé plusieurs fois le contact forêt dense-forêt d'Eucalyptus; la lisière est parfois une véritable frontière, les Eucalyptus se pressent contre la lisière de la forêt dense, mais n'y pénètrent pas.

Des cas contraires posent un problème. Certaines forêts denses renferment, en effet, de très grands Eucalyptus groupés dans une bande périmétrale. Deux autres observations concordantes donnent l'explication. Ces grands Eucalyptus ne se régénèrent pas dans la forêt dense trop sombre; leur espèce y disparaîtra donc infailliblement avec le temps; d'autre part, sur les lisières la flore de la forêt dense sort de la forêt, envahissant le sous-bois de la forêt d'Eucalyptus limitrophe, quand le feu ne le parcourt plus depuis assez longtemps. Les parcelles de la forêt d'Eucalyptus ainsi envahies sont appelées à disparaître, remplacées par la forêt dense, faute, pour les Eucalyptus, de pouvoir s'y régénérer, à moins qu'un feu ne vienne à détruire le sous-bois proliférant et ne découvre le sol à nouveau. La tendance évolutive générale est donc à l'extension de la forêt dense aux dépens des forêts voisines d'Eucalyptus. Quant aux grands Eucalyptus qui semblent avoir pénétré en lisière dans la forêt dense ils sont, en réalité, les témoins attardés d'anciennes parcelles de forêt d'Eucalyptus envahies par la flore de forêt dense. Lorsque la lisière forêt dense-Eucalyptus est précise et paraît fixée, c'est qu'elle est entretenue souvent par les feux de brousse de la forêt à Eucalyptus qui s'arrêtent devant la lisière de la forêt dense, ces feux interdisant d'une façon absolue l'essaimage des espèces de forêt dense sous les Eucalyptus voisins.

La tendance évolutive comme les conditions climatologiques actuelles étant reconnues favorables à l'extension de la flore de la forêt dense, comment expliquer alors la fragmentation excessive de cette forêt, qui donne l'impression de reliques à beaucoup de bois isolés. Nous avons rejeté, comme peu vraisemblable, une explication générale fondée sur le défrichement. Nous sommes alors conduit à rechercher des causes dans le passé. Deux flores rivales se sont toujours partagées l'Australie : la flore australo-papoue et indo-malaise de la forêt dense humide [et sèche (2)] et la flore exclusivement australienne à Eucalyptus. Des conditions anciennes très humides assuraient à la première l'emprise totale de la côte orientale et septentrionale de l'Australie, tandis que la seconde se maintenait dans le Centre et le Sud-Ouest. Un assèchement relativement récent

du climat aurait favorisé la régression de la forêt dense — hâtée aussi par les incendies allumés par les autochtones —, suivie par l'envahissement de la flore à Eucalyptus, même dans les régions les plus humides, jusqu'à la mer de Corail, aboutissant au pseudo-équilibre actuel où les lisières de la forêt dense sont souvent des limites topographiques de défense naturelle contre les feux et où des forêts reliques se sont plus facilement maintenues sur les sols les plus riches. La tendance actuelle se manifeste par le renversement lent de cette situation consécutif à une humidification modérée du climat.

Ces phénomènes s'ajoutant à de nombreux autres analogues que nous avons constatés en Amérique et en Afrique tropicales sont la manifestation, en Australie, du fait général que la Nature dans les régions tropicales n'est pas arrivée à un état d'équilibre définitif; l'approche de l'équilibre étant par ailleurs retardé ou empêché par l'occupation humaine.

D'autres faits du même ordre s'observent en Nouvelle-Calédonie. Trois grands types de végétation se partagent l'île : la savane à niaouli (*Melaleuca leucadendron*), le maquis serpentineux, sorte de fourré très dégradé par les incendies sur les terrains miniers à péridotites, la forêt dense humide reléguée aujourd'hui dans les montagnes.

Le niaouli est une Myrtacée comme les Eucalyptus dont elle a l'aspect et le type biologique (curieusement il n'y a pas d'Eucalyptus en Nouvelle-Calédonie). La ressemblance s'arrête là, à l'aspect général et aux feux de brousse qui parcourent la savane à niaouli comme la forêt d'Eucalyptus. Cette dernière est une formation multispécifique; la forêt claire à niaouli ne compte qu'une unique espèce d'arbre, le niaouli. Ce monospécifisme accuse son caractère artificiel. La prolifération du niaouli a suivi le recul de l'ancienne forêt dense humide comme en Australie les Eucalyptus ont succédé aux forêts denses dépérissantes et incendiées.

Le maquis serpentineux est une formation édaphico-climatique dans une phase extrême de dégradation due aux incendies qui aboutit parfois à la lande et à la fougeraie. Ces fourrés ayant une flore spéciale multispécifique ne se trouvent généralement que sur des terrains serpentineux, tandis que la savane à niaouli occupe les terrains sédimentaires et les basaltes. La distribution des deux formations reproduit fidèlement celle des formations géologiques.

La formation du maquis serpentineux actuel peut s'expliquer par des causes récentes : incendies dus aux prospecteurs miniers, aux installations minières. Il est probable que certains maquis de moyenne altitude dérivent des forêts à *Spermolepis gummifera* (une Myrtacée, appelée localement chêne gomme), forêts en voie de disparition, très vulnérables aux incendies étant résineuses. Il en subsiste de très nombreux squelettes car les troncs morts, mais au bois imputrescible, restent debout très longtemps après les incendies.

Le climat de la Nouvelle-Calédonie est partout très propice aux forêts denses, à de rares exceptions près. Il n'y a aucun doute pour nous que l'île fut autrefois intégralement boisée de forêt dense humide, ce que confirme l'absence de vestiges d'une flore sèche, la pauvreté de la flore des Graminées et des Composées, remarquable dans le maquis serpentineux cependant très ouvert.

La tendance évolutive est cependant aujourd'hui à la progression de la flore forestière dans les savanes à niaouli lorsque celles-ci sont indemnes de feu de brousse depuis longtemps. Non seulement ces dernières sont envahies par des espèces adventices introduites comme le goyavier, la lantana, mais aussi parfois très nettement par des éléments de la forêt autochtone voisine. Le même phénomène constaté en Australie avec la progression de la flore de forêt dense aux dépens de la flore à Eucalyptus s'observe en Nouvelle-Calédonie dans la savane à niaouli.

Il appelle une explication du même ordre. La régression de l'ancienne forêt dense néo-calédonienne fut la conséquence d'un assèchement du climat datant du pléistocène. Il y a aujourd'hui un renversement modéré de la tendance. L'état d'équilibre n'est toutefois pas atteint, la tendance évolutive étant contrebalancée très largement par les incendies.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) En Afrique, la séparation entre la forêt dense humide et la savane boisée est également très précise, mais les liaisons entre les flores des deux types de végétation sont grandes, à tel point qu'on peut penser que la flore forestière des savanes boisées dérive pour une grande part de celle des forêts denses humides.

(2) Il y a en effet dans l'Australie semi-aride du Nord et du Nord-Est des vestiges de forêts denses sèches mal connues, ayant une flore comprenant de nombreux éléments de la flore sèche indo-africaine.

(Laboratoire de Phanérogamie du Muséum National d'Histoire naturelle, 16, rue de Buffon, Paris, 5e.)

PROTISTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique de la morphologie et du développement de quelques Microsporidies.* Note (*) de M. **Jiri Vavra** [1], présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les divers stades évolutifs des Microsporidies étudiées montrent : la présence dans le cytoplasme de nombreuses membranes lisses ou saupoudrées de grains de Palade, de très nombreux ribosomes libres et d'un appareil de Golgi primitif; l'absence de mitochondries; les caractères classiques du noyau (pores nucléaires et fibres fusoriales). Le filament polaire commence à se différencier comme un canal provenant de la coalescence de vésicules cytoplasmiques.

La plupart des travaux publiés sur l'ultrastructure des Microsporidies ont trait à des spores mûres. Les premières observations sur les différents stades évolutifs ont été rapportées par De Puytorac [2] qui a montré, dans le cas de l'espèce *Mrazekia lumbriculi* Jirovec, les traits fondamentaux de l'ultrastructure des mérontes, des schizontes et des sporoblastes. Dans le but d'approfondir nos connaissances sur l'ultrastructure de certains stades évolutifs des Microsporidies et d'observer la morphogenèse de la spore, nous avons dirigé notre attention vers les genres de Microsporidies où plusieurs spores sont formées au sein du même pansporoblaste et chez lesquels la succession des stades évolutifs peut être déterminée avec le plus de précision. Nous avons étudié la sporogonie (pansporoblaste, sporoblaste, spore) des genres et espèces suivantes : *Thelohania corethræ* (Schuberg et Rodriguez) parasite de la larve *Chaoborus* sp. et *Thelohania bracteata* (Strickland), *Thelohania fibrata* (Strickland), *Thelohania varians* (Léger), *Plistophora debaisieuxi* Jirovec, *Plistophora simulii* (Lutz et Splendore) parasites de larves de Simulies. En dehors d'un certain nombre de particularités ultrastructurales propres à chaque espèce étudiée, nous avons retrouvé des caractères qui semblent communs à toutes les Microsporidies observées.

Caractères cytologiques généraux. — 1° *Le cytoplasme.* — Les ultrastructures du pansporoblaste et du sporoblaste sont très voisines et sont caractérisées par la présence de nombreuses membranes, soit : *a.* des lamelles ergastoplasmiques classiques couvertes de ribosomes et souvent disposées en lignes concentriques autour du noyau (*fig.* 2 et 6); *b.* de petites vésicules opaques accumulées en différents points du cytoplasme, représentant probablement un appareil de Golgi très primitif (*fig.* 1, 6 et 9); *c.* un certain nombre d'autres vésicules à parois lisses, de taille variable, plutôt grandes, probablement dérivées des précédentes.

Nous n'avons jamais trouvé, ni des mitochondries, ni des structures rappelant les mitochondries.

2° *Le noyau.* — Dans le pansporoblaste comme dans le sporoblaste, les noyaux montrent une ultrastructure typique avec une double mem-

brane et des pores. Cette membrane persiste pendant la division mitotique. Deux noyaux, étroitement accolés (« diplocaryon ») sont souvent rencontrés, tant dans le pansporoblaste que dans le sporoblaste. Mais chaque noyau conserve sa propre double membrane (*fig.* 5) et aucun phénomène de fusion nucléaire (autogamie des anciens auteurs) n'a jamais été mis en évidence dans nos observations. Dans le pansporoblaste tous les noyaux ont la même structure fine et sont équipotents : chaque noyau donne naissance à une spore. Il n'existe pas de noyaux purement « somatiques » dans le pansporoblaste.

3° *Le « centrosome ».* — Un organite présentant des caractères centrosomiens, n'est observé, que dans la seule espèce *Thelohania bracteata*, où il apparaît comme une petite masse dense aux électrons, située à l'extérieur de la membrane nucléaire, dans une invagination peu profonde du noyau (*fig.* 1 et 2). A son voisinage immédiat, la membrane nucléaire est transformée en une structure peu organisée, dense aux électrons, qui sert de point d'attache aux fibres d'aspect tubulaire (*fig.* 2 et 3) du fuseau achromatique. Chez *Plistophora debaisieuxi* nous constatons seulement la présence d'un épaississement de la membrane nucléaire, opaque aux électrons, au point d'attache des fibres fusoriales. Pendant la division nucléaire cette structure est attirée vers le centre du noyau et finalement elle se retrouve au fond d'un profond entonnoir cylindrique intra-nucléaire (*fig.* 6).

Nous n'avons jamais trouvé, dans les cellules des Microsporidies, de cinétosome typique.

4° *La membrane externe.* — La seule différence distincte entre le pansporoblaste et le sporoblaste réside au niveau de celle-ci. Le pansporoblaste est entouré d'une membrane simple alors que dans le sporoblaste la membrane externe est plus épaisse et double (*fig.* 1).

Le développement. — La maturation du sporoblaste est caractérisée par le développement progressif des membranes dans la cellule, par une augmentation rapide du nombre des ribosomes dans le cytoplasme et une

Explication des Planches.

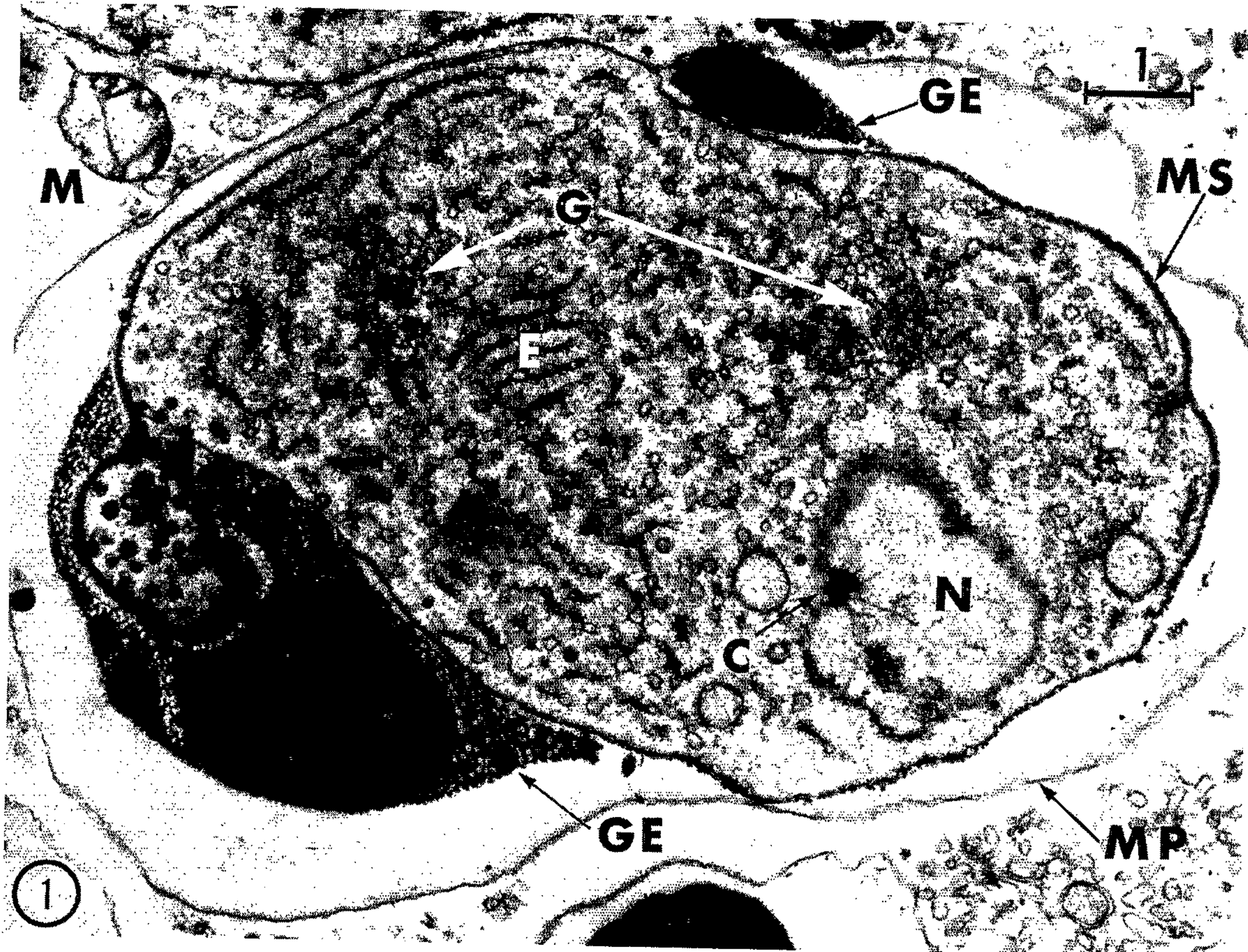
Légende commune à toutes les figures : C, « centrosome »; E, ergastoplasme; F, filament polaire avec couches 1, 2, 3; FF, fibres fusoriales; G, zone de Golgi; IC, invagination intranucléaire remplaçant le centrosome; M, mitochondrie de la cellule hôte; MP, membrane du pansporoblaste; MS, membrane du sporoblaste; MSM, membrane de la spore mûre. Structures observables dans l'espace entre les sporoblastes et la membrane pansporoblastique en forme de tubules (TE), fibres (FE), masses de granules (GE).

Planche I. — Thelohamia bracteata.

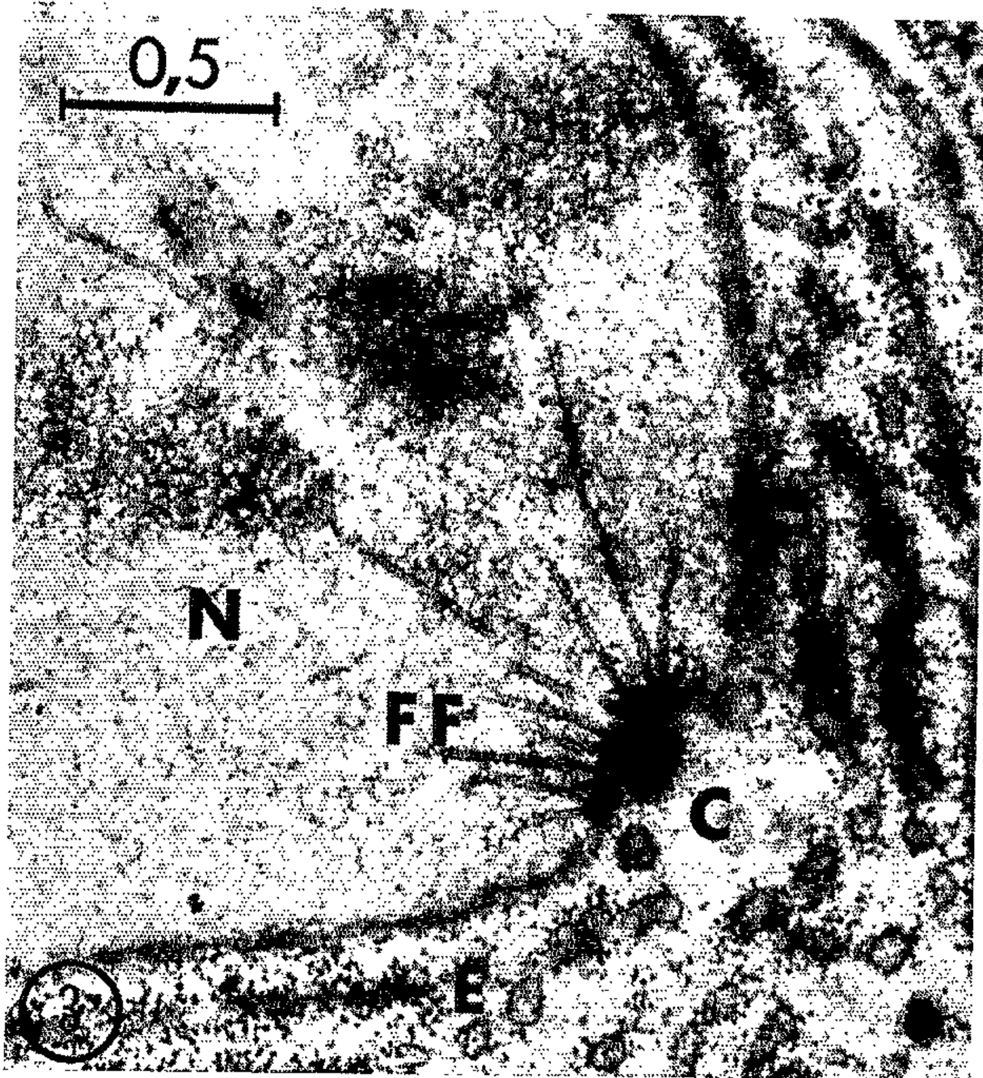
Fig. 1. — Jeune sporoblaste, vue totale (G × 13 000).
Fig. 2. — Noyau avec fibres fusoriales en coupe transversale (G × 36 000).
Fig. 3. — Noyau avec le « centrosome » et fibres fusoriales (G × 36 000).

Planche II. — Plistophora debaisieuxi.

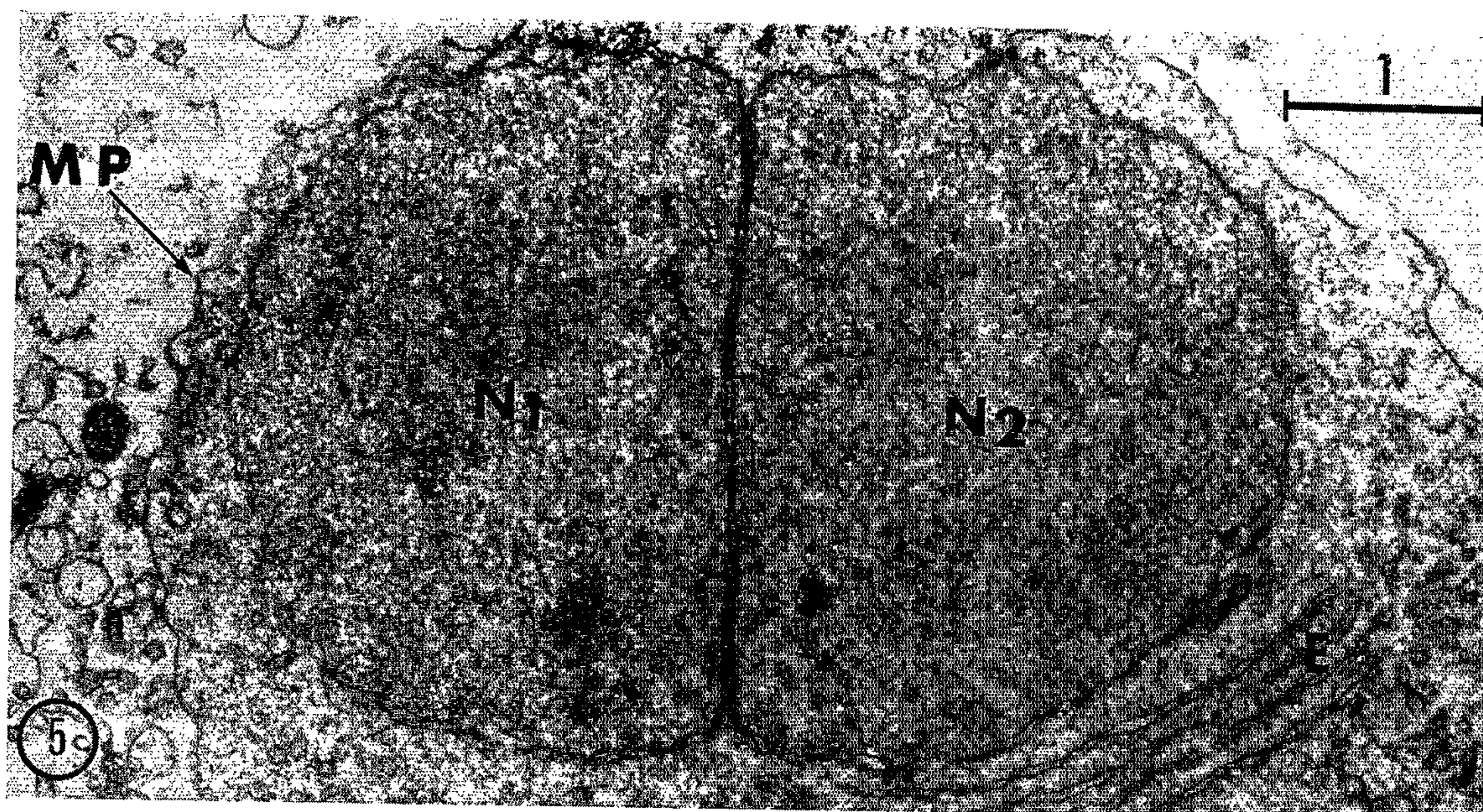
Fig. 4. — Formation du filament polaire pendant la maturation du sporoblaste (G × 68 000).

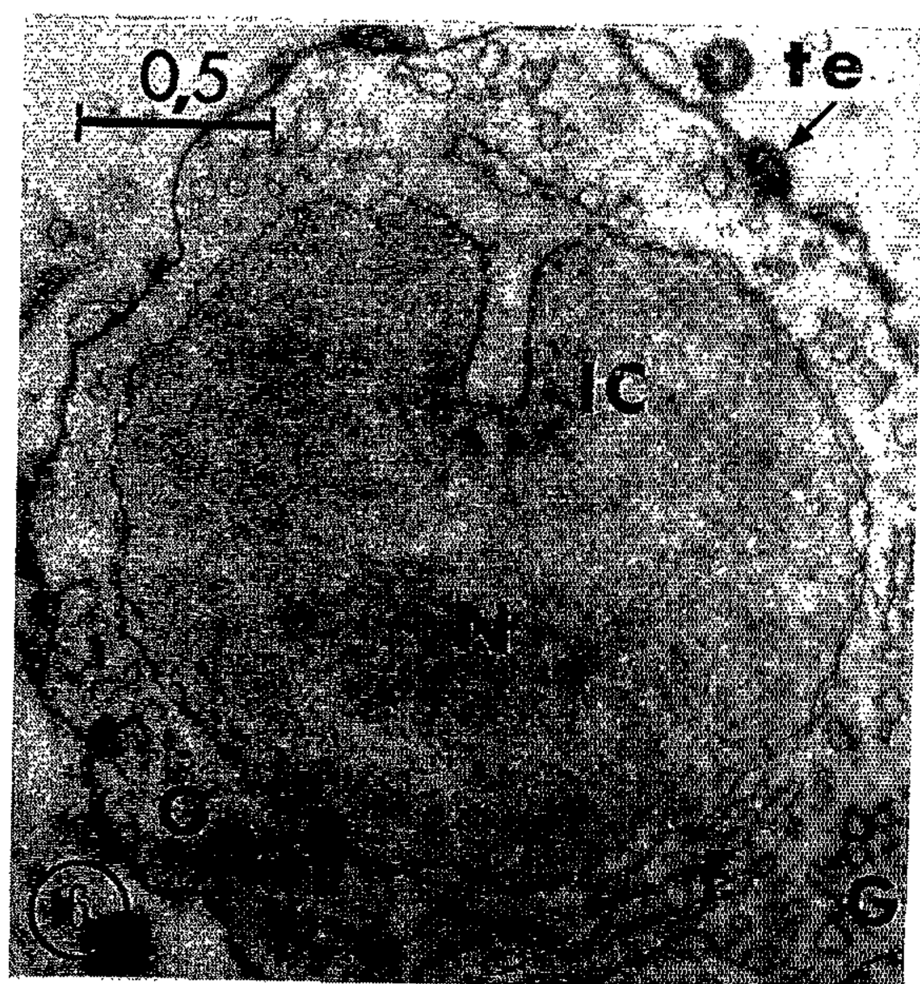

1
GE
MS
M
G
E
N
C
GE
MP
1

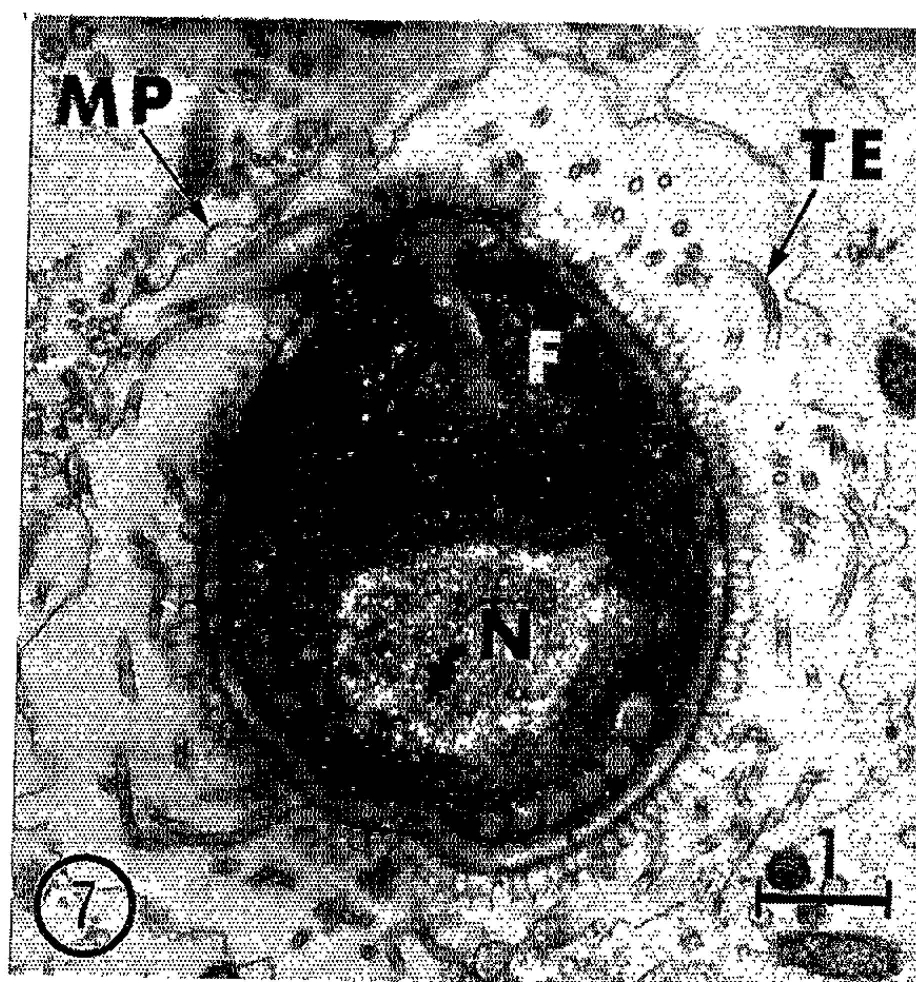

0,5
FF
N
E
2

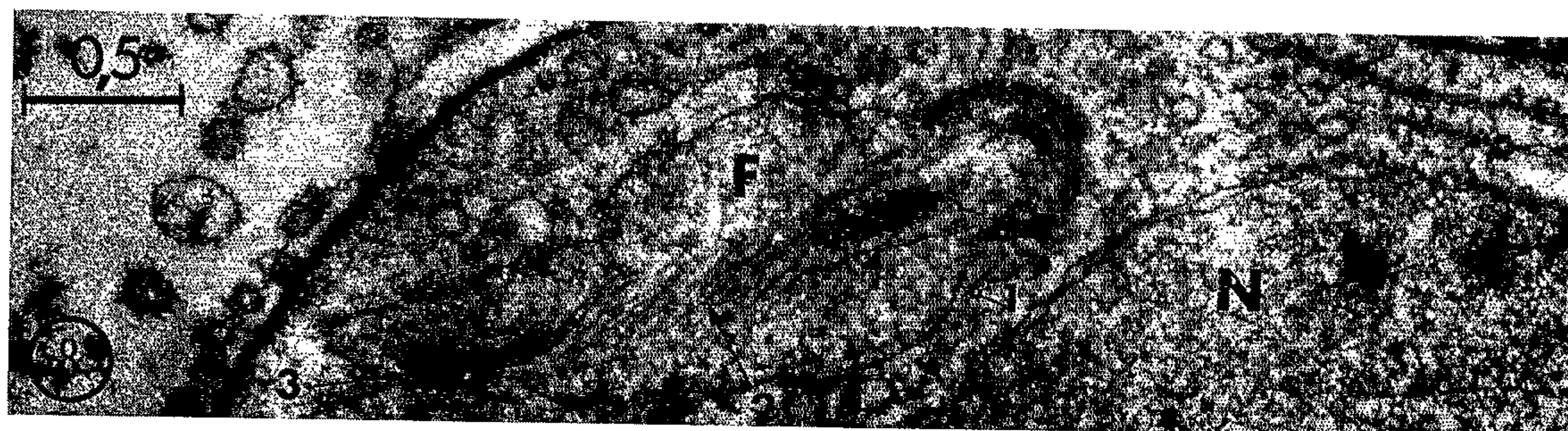

0,5
N
FF
C
E

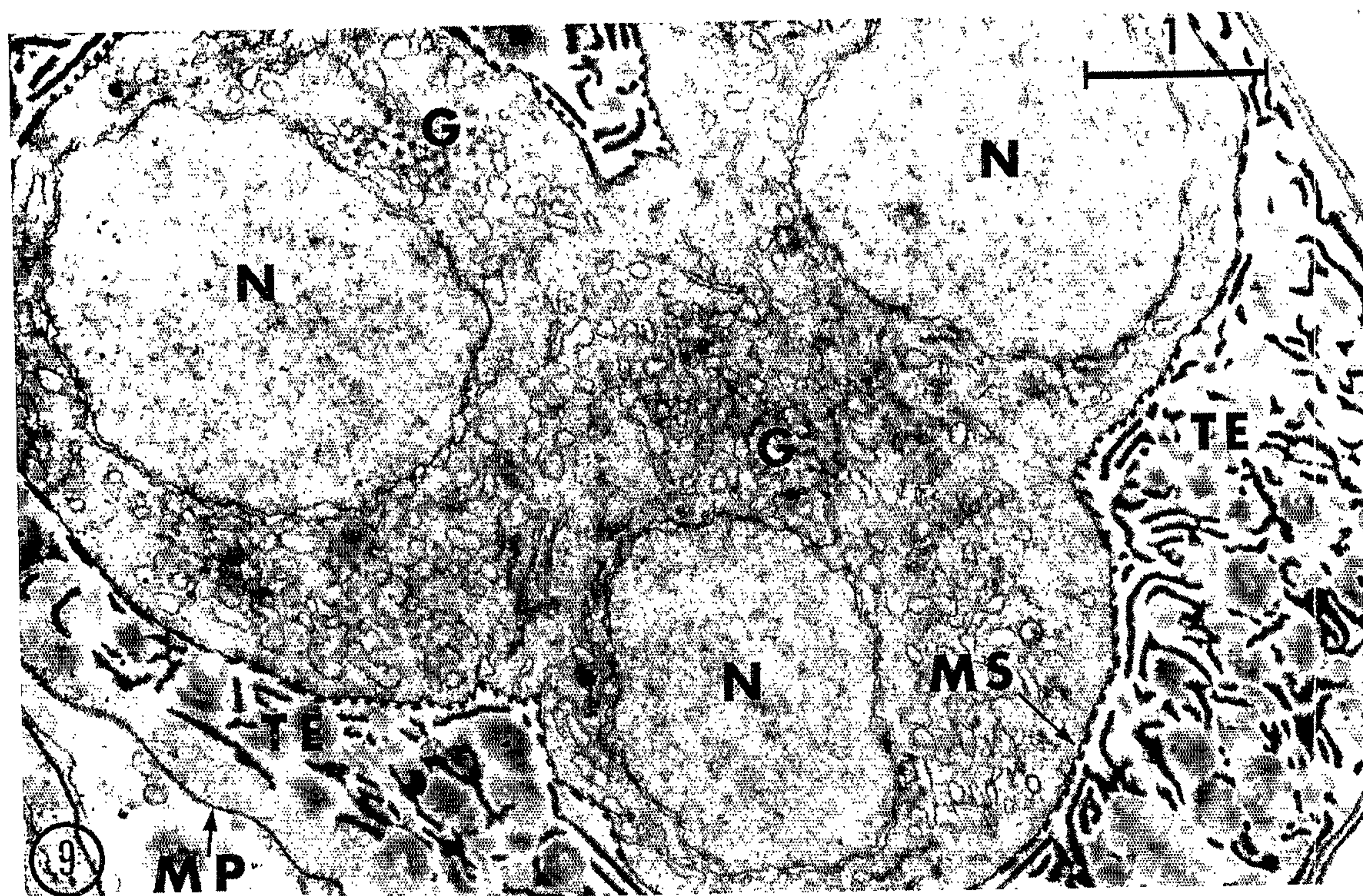

MP
TE
3
2
F
1
F
G
F
E
G
N
MS
0,5
4

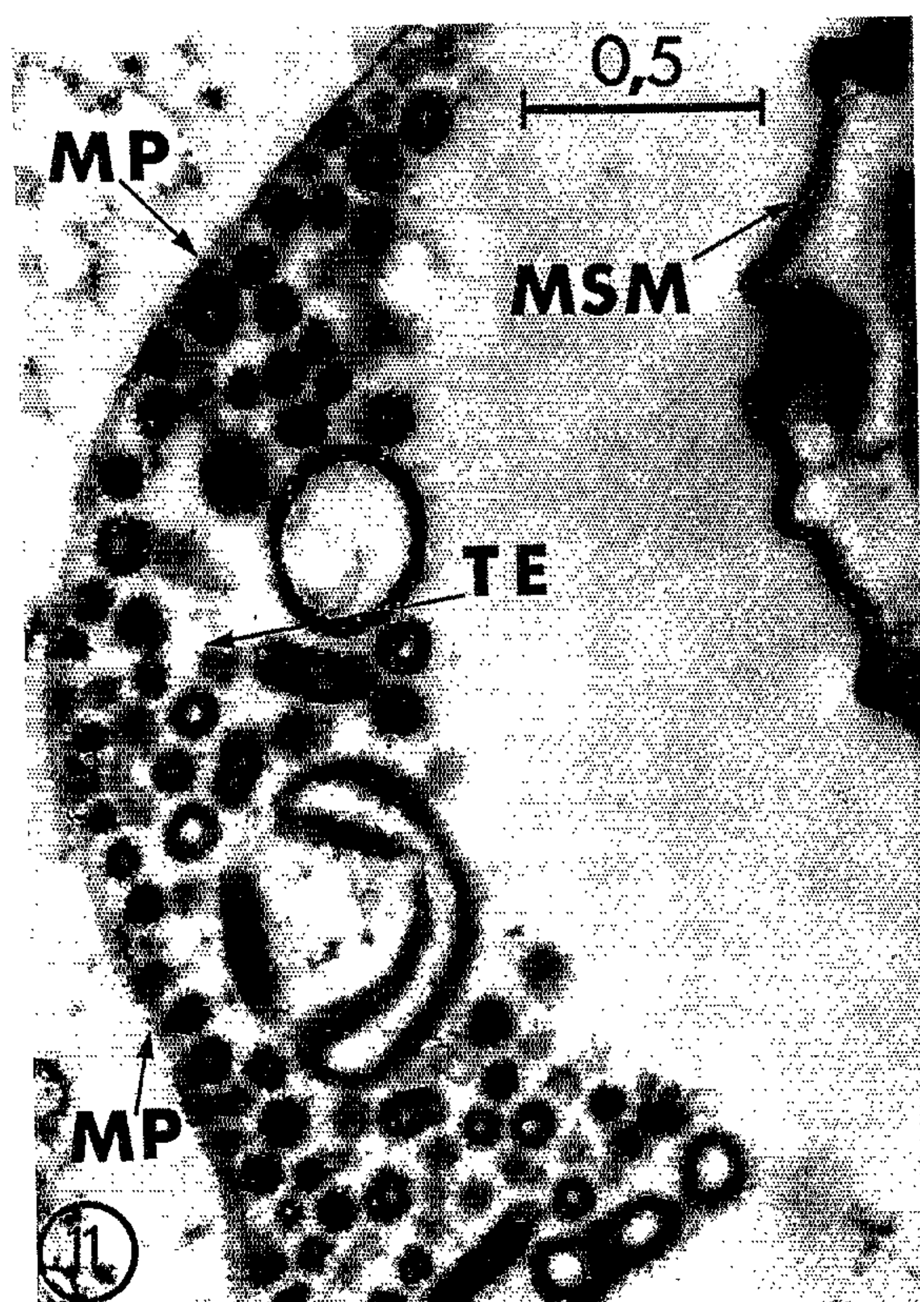

1
MP
N1
N2
E
5


0,5
te
Ic
G


MP
TE
F
N
1
7


0,5
F
N


G
N
N
G
TE
N
MS
TE
MP
1
9


0,5
MP
MSM
TE
MP
11


0,5
MP
SP
TE
N
IC
10

Planche III. — Plistophora debaisieuxi.

Fig. 5. — Deux noyaux formant « diplocaryon » (G × 20 000).

Fig. 6. — Début de la formation du sporoblaste (G × 33 000).

Fig. 7. — Spore mûre (G × 10 000).

Fig. 8. — Sporoblaste avancé au moment de la formation du filament polaire (G × 32 000).

Planche IV.

Fig. 9. — Formation des sporoblastes à l'intérieur du pansporoblaste du *Plistophora simulii* (G × 20 000).

Fig. 10. — Formation des tubules dans l'intérieur du pansporoblaste de *Plistophora simulii* (G × 30 000).

Fig. 11. — Pansporoblaste de *Thelohania corethræ* au moment de la maturation de spores (G × 38 000).

Les photographies ont été obtenues à partir de matériel fixé au tétroxyde d'osmium à 2 % tamponné à pH 7,0-7,4 par le cacodylate.

L'inclusion a été faite dans l'araldite.

condensation du volume cellulaire. En même temps le filament polaire commence à se différencier comme un canal cytoplasmique large et irrégulier, provenant de la coalescence de ces vésicules cytoplasmiques à parois lisses que nous avons considérées comme l'appareil de Golgi (*fig.* 4). Le filament polaire immature est composé de trois couches : *a.* un tube externe à paroi simple; *b.* un tube fibrillaire dont la paroi est constituée de faisceaux de fibrilles disposées en spirales; *c.* un axe qui se colore bien par l'acide phosphotungstique, l'acétate d'uranyle, le plomb et qui apparaît parfois nettement constitué d'un cylindre creux (*fig.* 8). Ces éléments, bien visibles dans les jeunes filaments, ne sont pratiquement plus discernables dans les spores mûres (*fig.* 7).

Durant leur développement les sporoblastes se forment toujours à l'intérieur du pansporoblaste. Dans l'espace entre les sporoblastes venant de se former et la paroi du pansporoblaste, on peut observer des formations curieuses, généralement denses aux électrons et quelquefois très caractéristiques des espèces; ce sont chez *Thelohania corethræ*, un système de tubules à parois épaisses se formant à l'intérieur du pansporoblaste (*fig.* 11). Chez *Plistophora simulii*, la présence de filaments ou de tubules denses aux électrons en rapport avec la surface des sporoblastes (*fig.* 9 et 10). Chez *Thelohania bracteata*, *Thelohania fibrata* et *Thelohania varians*, des petits granules groupés en masses denses accolées à la surface externe du sporoblaste (*fig.* 1). Toutes ces structures deviennent moins évidentes pendant le développement des sporoblastes en spores et finalement disparaissent. Sans doute, sont-elles identiques aux « granules de différenciation » ou « granules intercalaires chromatiques » décrits par Debaisieux [3]. Dans *Plistophora debaisieuxi* un grand nombre de longs tubules à parois minces se différencie entre les sporoblastes et la membrane du panspora-blaste (*fig.* 4). Ces tubules restent adhérents à la membrane externe de la spore dont ils constituent les expansions persistantes (*fig.* 7). En raison

de leur finesse ils passent inaperçus en microscope photonique. On peut les ajouter à la liste des expansions sporales que nous avons déjà décrites (4).

La transformation du sporoblaste en spore est accompagnée par une augmentation de l'épaisseur de la membrane externe du sporoblaste. La fin de la maturation de la spore est marquée par l'apparition, sous la membrane extérieure de la jeune spore, d'une couche épaisse transparente aux électrons. Nous avons confirmé que, au cours du développement, chaque spore dérive de la transformation d'une seule cellule sporoblastique.

Discussion. — Nos observations sur les Microsporidies doivent être comparées à celles qui ont été effectuées sur les deux autres ordres du sous-embranchement des Cnidosporidies : les Myxosporidies et les Actinomyxidies. La microscopie électronique a confirmé le caractère pluricellulaire de ces deux derniers groupes et montré quelques similitudes morphologiques avec les Métazoaires [(5), (6), (7)]. Par contre, chez les Microsporidies nos observations confirment la nature unicellulaire de la spore [y compris pour le cas particulier de la « spore » de *Telomyxa* (8)], l'équipotentialité de tous les noyaux du pansporoblaste et les caractères bien particuliers de la sporogenèse.

L'ensemble de ces caractères justifie la distinction fondamentale que nous avons déjà proposé de faire (9) entre les *Heteronucleida* (*Myxosporidia* et *Actinomyxidia*) et les *Isonucleida* (*Microsporidia*), ces dernières, seules, ayant exclusivement des caractères de Protozoaires.

Cela signifie que le groupe des Cnidosporidies qui fut constitué pour réunir des espèces possédant essentiellement une spore à filament polaire évaginable, est en réalité une unité taxonomique artificielle.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de Mlle Bréheret et de M. Morille.

(2) P. de Puytorac, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 39.

(3) P. Debaisieux, *La Cellule*, 30, 1919, p. 187.

(4) J. Vavra, *Acta Protozoologica*, 1, 1963, p. 153.

(5) J. Lom et J. Vavra, *Proc. III Reg. Europ. Conf. Micr. Electr.*, Prague, vol. B, 1964, p. 191.

(6) P. de Puytorac, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1594.

(7) P.-P. Grassé, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2638.

(8) Travail encore inédit, en collaboration avec M. le Professeur Codreanu (Bucarest).

(9) J. Lom et J. Vavra, *Systematic Zoology*, 11, 1962, p. 172.

(*Laboratoire de Parasitologie de la Faculté de Médecine et Centre de Microscopie électronique à la Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIOLOGIE. — *Inflammation expérimentale au cours d'une intoxication hépatique par le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de MM. **Georges de Saint-Blanquat** et **Roger Derache**, transmise par M. Albert Vandel.

La réponse inflammatoire chez un rat intoxiqué par le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et traité par voie sous-cutanée avec de l'essence de térébenthine est diminuée pendant la période où le tissu hépatique ne régénère pas. Au cours du processus de réparation du tissu, on observe alors une augmentation de la réaction inflammatoire.

Au cours d'un travail précédent ([1]), nous nous étions proposé d'étudier l'influence de l'état nutritionnel de l'animal sur les caractères de l'évolution d'un foyer inflammatoire provoqué par l'essence de térébenthine; à cet effet nous avions commencé par étudier le rôle du foie dans ce type de réaction inflammatoire et lors d'une hépatectomie partielle, nous avions obtenu la formation d'un tissu granulomateux, plus abondant lorsque l'injection est faite dans le premier jour qui suit l'hépatectomie; par contre au cours de la période active de régénération du tissu hépatique, on assiste à une formation plus faible du tissu de défense. Il était intéressant dans ces conditions d'étudier l'évolution des constituants du même granulome au cours d'une intoxication hépatique aiguë mais réversible par le tétrachlorure de carbone. Dans ce but nous avons administré à des rats une seule dose de tétrachlorure de carbone, nous avons injecté l'essence de térébenthine sous la peau après des temps variables et nous avons dosé différents constituants caractéristiques du tissu granulomateux : la glucosamine, l'acide glycuronique et l'acide N-acétylneuraminique.

Méthodes. — Nous avons utilisé des rats Wistar W.A.G. femelles d'un poids moyen de 180 g et répartis en six lots de 15 rats. Chaque rat a reçu par sonde œsophagienne 0,50 ml par 100 g de poids frais corporel, d'une solution volume à volume de tétrachlorure de carbone et d'huile de paraffine; à chaque rat d'un lot, 0 h, 24 h, 3, 6, 10 et 15 jours après le traitement au tétrachlorure de carbone, nous avons injecté 0,25 ml d'essence de térébenthine. Le lot des rats témoins, porteur d'un foyer inflammatoire, n'a pas subi de traitement au tétrachlorure de carbone.

Les animaux sont sacrifiés 14 jours après l'injection de l'essence de térébenthine; on prélève immédiatement les granulomes formés et après les avoir réunis, on les divise en deux fractions : la première fraction sert à la détermination de la teneur en eau par dessiccation à l'étuve; la seconde fraction est broyée dans du tampon phosphate 0,1 M, pH 7,8 puis centrifugée; on obtient un *culot* qu'on déshydrate par l'acétone et qu'on délipide par l'éther et un *surnageant.* Culot et extraits phosphatés sont soumis à une digestion pancréatique puis dialysés et enfin lyophilisés. Sur ces deux parties de lyophlisat ainsi obtenues, nous avons déter-

miné le taux des mucopolysaccharides totaux par le dosage de l'hexosamine suivant la technique d'Elson et Morgan [2] modifiée par Immers et Vasseur [3] et Blix [4], des mucopolysaccharides avec acide hexuronique selon la technique de Tollens [5], des mucopolysaccharides avec acide N-acéthylneuraminique suivant la technique de Svennerholm [6].

Résultats. — Nous avons observé une mortalité totale chez les rats du lot qui avait reçu l'essence de térébenthine immédiatement après le gavage par le tétrachlorure de carbone. La mort est survenue dans les 48 h qui ont suivi l'injection. Par contre nous n'avons enregistré aucune mortalité chez les rats des autres lots.

Évolution des constituants du granulome à l'essence de térébenthine au cours de l'intoxication hépatique par le tétrachlorure de carbone.

Constituants.	Témoin sans CCl_4.	Temps écoulé entre gavage au CCl_4 et l'injection d'essence de térébenthine. 0 h.	24 h.	3 jours.	6 jours.	10 jours.	15 jours.
Poids frais du granulome (*)...	0,368	–	0,277	0,193	0,399	0,446	0,246
Poids sec du granulome (*)....	0,026	–	0,028	0,025	0,057	0,045	0,032
% d'eau....................	86,2	–	83,3	85,2	88,3	85,6	86,1
M. P. totaux (**)............	23,87	–	16,65	15,24	13,52	17,68	16,33
» sol. tampon (**).........	15,99	–	14,08	14,09	11,31	14,80	12,88
» insol. tampon...........	7,88	–	2,57	1,15	2,21	2,88	3,45
M. P. acide hexur. (***)........	2,44	–	1,49	2,03	1,24	1,97	2,31
» sol tampon.............	2,16	–	1,13	1,69	1,02	1,40	1,78
» insol. tampon...........	0,28	–	0,35	0,34	0,22	0,57	0,53
M. P. acide sialique (****)......	2,26	–	0,86	2,08	2,45	4,61	2,91
» sol. tampon............	1,76	–	0,64	1,93	2,18	4,10	2,47
» insol. tampon...........	0,49	–	0,22	0,15	0,27	0,50	0,43

(*) En grammes.
(**) En milligrammes d'hexosamine par gramme de tissu sec.
(***) En milligrammes d'acide glucoronique de tissu sec.
(****) En milligrammes d'acide N-acétylneuraminique par gramme de tissu sec.

En ce qui concerne le poids moyen frais ou sec des granulomes, nous pouvons voir sur le tableau qu'il est plus faible que pour les témoins dans les trois premiers jours qui suivent l'intoxication. Par contre au 6e jour, la masse granulomateuse augmente progressivement et se rapproche des valeurs témoins 15 jours après l'intoxication. La teneur en mucopolysacchrides totaux et en mucopolysaccharides avec acide hexuronique est pratiquement toujours inférieure à celle des rats témoins. Au cours de l'intoxication, la teneur des différents constituants du granulome varie peu.

Il est à remarquer que la teneur en mucopolysaccharides avec acide N-acéthylneuraminique dans les granulomes provoqués chez les rats intoxiqués au tétrachlorure de carbone, est très différente de celle des mucopolysaccharides avec glucosamine ou avec acide hexuronique. La

valeur totale d'acide N-acétylneuraminique, très faible dans les granulomes provoqués 24 h après le traitement (0,9 mg/g de tissu sec délipidé) augmente par la suite pour aboutir à une valeur double de celle des témoins 10 jours après.

Discussion et Conclusion. — Nous avons observé que la réaction inflammatoire est nettement diminuée pendant les trois premiers jours qui suivent l'intoxication au tétrachlorure de carbone; nous noterons que pendant cette période la zone centrolobulaire présente un certain état de nécrose et que le foie est envahi de graisses.

Au 6e jour, au contraire, on assiste à une augmentation de la réponse inflammatoire locale; à ce moment, les leucocytes envahissent les cellules hépatiques lésées et l'on note une certaine activité régénératrice du foie. Les deux faits pourraient donc présenter un certain rapport. Il est à remarquer que les triglycérides qui envahissent le foie à la suite de l'ingestion du tétrachlorure de carbone, ont une origine périphérique, ces triglycérides étant stockés dans le tissu adipeux d'origine conjonctive.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) G. DE SAINT BLANQUAT et R. DERACHE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2303.
(2) L. A. ELSON et W. T. J. MORGAN, *Biochem. J.*, 27, 1933, p. 1824.
(3) J. IMMERS et E. VASSEUR, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 363.
(4) G. BLIX, *Acta Chem. Scand.*, 2, 1948, p. 467.
(5) B. TOLLENS, *Ber.*, 41, 1908, p. 1788.
(6) L. SVENNERHOLM, *Acta chem. Scand.*, 12, 1938, p. 547.

(*Institut de Physiologie, Faculté des Sciences, 84, Grand'rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Réponse vasculaire de l'utérus au traumatisme, au cours de la pseudogestation chez la Ratte.* Note (*) de Mlle **Viviane Bitton**, MM. **Gérard Vassent** et **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de la gestation normale, ou de la pseudogestation, la possibilité d'une réaction déciduale dépend du moment de l'application du stimulus, aussi bien que de son intensité. Pour les forts stimulus, comme le passage d'un fil laissé à demeure, la période durant laquelle la réaction déciduale peut s'obtenir s'étale du 3e au 7e jour; pour d'autres stimulus, tels que l'injection par voie générale de certaines phénothiazines (pyrathiazine), l'induction de la décidualisation endométriale n'est possible que lorsque l'utérus est parfaitement sensible, c'est-à-dire pendant une fraction du 5e jour [(1) à (4)].

Selon les observations de l'un de nous, le processus de la décidualisation est étroitement lié à une augmentation préalable de la perméabilité des capillaires locaux, augmentation qui semble être la condition *sine qua non* de la métamorphose endométriale [(5), (6), (7)].

On peut se demander alors, si les limites chronologiques de la sensibilité utérine à la décidualisation, ne sont pas déterminées par des variations dans le temps du comportement vasculaire de l'endomètre. Dans ce cas, le degré de la réponse vasculaire de l'endomètre à l'application d'un traumatisme, suivrait une évolution parallèle à celle de la sensibilité utérine à la décidualisation.

Dans la présente Note, nous apportons les résultats des expériences réalisées chez la Ratte pseudogestante en vue de vérifier cette hypothèse. Le degré de la perméabilité capillaire a été estimé quantitativement par l'injection simultanée d'une protéine marquée à ^{131}I et d'hématies marquées au ^{51}Cr. Grâce aux différentes périodes de décroissance de ces deux éléments, nous avons pu obtenir à la fois l'estimation du volume sanguin, et la fraction de protéine marquée ayant traversé la barrière vasculaire (6).

Matériel et Méthodes. — Des rattes Wistar à cycle régulier de 4 jours, ont été rendues pseudogestantes par stimulation de leur col utérin, au jour de l'œstrus, à l'aide d'une baguette de verre; ces animaux ont subi par la suite, à divers moments de la pseudogestation, une laparatomie durant laquelle la corne utérine gauche a été traumatisée. Ce traumatisme a été réalisé par l'introduction dans la lumière utérine d'un crochet, qui a servi à gratter la partie antimésométriale de l'endomètre, tout au long de la corne. Six heures après cette opération, les animaux ont reçu par la veine Saphène la solution de protéine marquée, suivie immédiatement de l'injection par la même voie, de la suspension d'hématies marquées au ^{51}Cr. Les animaux ont été sacrifiés 30 mn après par ponction cardiaque. Chaque corne utérine a été prélevée séparément, de la jonction tubère

à la jonction cervicale, et placée dans un tube contenant 1 ml de NaCl à 0,9 %. Deux comptages successifs de la radioactivité des ovaires, des deux cornes et de 0,1 ml de sang de chaque animal, ainsi que des échantillons des solutions injectées, ont été effectués à 6 jours d'intervalle à l'aide d'un compteur à scintillations.

La protéine utilisée était de la sérumalbumine humaine marquée à ^{131}I d'une activité spécifique de 0,58 mC/mg; 5 μC ont été injectées par animal. Les hématies ont été marquées de la manière suivante : 10 ml de sang additionnés à 400 μC de ^{51}Cr sont mis à incuber 1 h à 37°C; ils sont agités de temps en temps. On prélève les hématies après centrifugation et trois lavages successifs par NaCl à 0,9 % et 0,5 ml d'une suspension de 1/3 d'hématies dans NaCl à 0,9 % sont injectés par animal.

Tableau I.

		Sang.		Corne utérine normale.				Corne utérine traumatisée.			
		Activité moyenne par 0,1 ml.		Activité moyenne/corne.			Poids de protéine retenue	Activité moyenne/corne.			Poids de protéine retenue
Jour de la pseudo-gestation.	Nombre d'animaux.	I^{131} (c/mn).	^{51}Cr (c/mn).	^{131}I (c/mn).	^{51}Cr (c/mn).	I^{131} retenu (c/mn).	(10^{-3} μg).	^{131}I (c/mn).	^{51}Cr (c/mn).	^{131}I retenu (c/mn).	(10^{-3} μg).
L_2	5	7 054	14 682	1724	839	1308	1,8	3 334	2 043	2 354	3,2
L_3	3	7 683	10 759	1686	965	977	1.3	3 133	2 035	1 756	2,4
L_4	3	9 086	12 840	1680	1325	730	1,0	8 087	3 867	5 331	7,4
L_5	4	8 748	13 243	1806	877	1224	1,7	5 832	3 706	3 416	4,7
L_6	2	10 316	14 362	1283	828	693	0,9	2 516	1 528	1 440	2,0
L_7	4	7 408	12 129	1122	1025	488	0,6	2 720	1 848	1 523	2,1
L_9	5	9 006	11 391	2003	870	1320	1,8	4 179	2 120	2 455	3,4

La teneur en ^{131}I et en ^{51}Cr de chacun des éléments considérés, (cornes, sang, ovaires, échantillons de solutions injectées), a été calculée par les formules suivantes :

$$I = \frac{K_2 X - Y}{K_2 - K_1} \quad \text{et} \quad Cr = \frac{Y - K_1 X}{K_2 - K_1}$$

où K_1 est le coefficient de décroissance de l'iode marquée pour la période qui sépare les deux comptages de la radioactivité, ici 6 jours; K_2 est le coefficient de décroissance du chrome marqué pour la même période; X est la première mesure de la radioactivité de l'organe considéré; Y est la deuxième mesure de la radioactivité de l'organe considéré; I la radioactivité due à la présence de ^{131}I contenu dans l'organe. Cr la radioactivité due à la présence du ^{51}Cr contenu dans l'organe.

Pour vérification rappelons qu'on a toujours la relation $I + Cr = X$ pour chaque organe.

Nous avons également déterminé le volume sanguin circulant dans chacune des cornes utérines, en utilisant la teneur Cr_s en ^{51}Cr de 0,1 ml de sang de l'animal dont on a prélevé les organes, par la formule

$$\frac{Cr}{Cr_s} = \text{volume sanguin VSC.}$$

La radioactivité de ^{131}I due au sang est alors calculée directement par I_s = VSC × radioactivité de l'iode marqué contenue dans 0,1 ml du sang prélevé. La radioactivité I_t de ^{131}I non contenue dans le sang (par conséquent considérée comme ayant traversé la barrière vasculaire) a été obtenue par soustraction entre la radioactivité globale de l'organe et celle de ^{131}I contenue dans le sang, soit $I_t = I - I_s$.

Enfin, nous avons déterminé le poids de protéine correspondant en effectuant le calcul : I_t/ρ, où ρ est l'activité spécifique de la protéine utilisée après les dilutions effectuées.

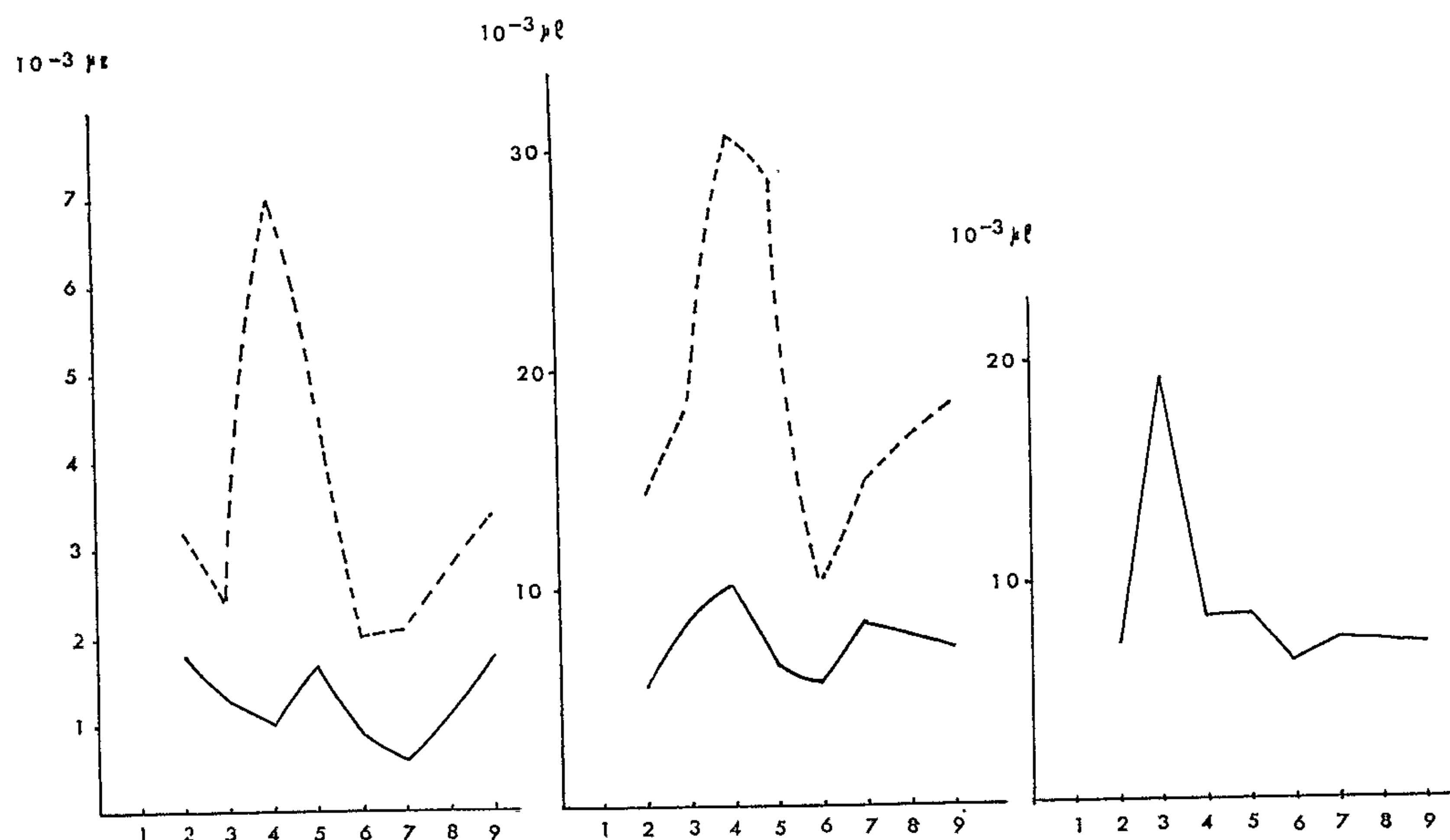


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Graph. 1. — Poids de protéine retenue dans les cornes utérines.
——————— Corne normale;
- - - - - - - - - » traumatisée.

Graph. 2. — Volume sanguin des cornes utérines.
——————— Corne normale;
- - - - - - - - - » traumatisée.

Graph. 3. — Volume sanguin des ovaires.

Résultats. — Dans le tableau I figurent les activités moyennes de ^{131}I et du ^{51}Cr respectivement pour chacune des cornes et pour 0,1 ml de sang, de chacun des groupes. On y a adjoint l'activité moyenne de ^{131}I non circulante et le poids moyen de protéine retenue pour chacun de ces groupes. Pour plus de clarté, on a porté cette dernière valeur sur le graphique 1. On constate sur cette courbe, que, dans tous les cas, un accroissement de la fixation de la protéine marquée se manifeste dans la corne traumatisée, par rapport à la corne non traumatisée. On remarquera la bonne similitude d'évolution de ces deux courbes mais aussi l'exagération du phénomène

pour la corne traumatisée, entre le 3e et le 6e jour du diœstrus, avec un maximum au 4e jour.

Le graphique 2 montre, dans les mêmes conditions, les variations temporelles du volume sanguin de la corne traumatisée, ainsi que de la corne normale. Ici encore, la réponse utérine au traumatisme varie selon le moment où celui-ci a été appliqué, atteignant son maximum au 4e jour également.

Le graphique 3 représente les variations du volume sanguin des ovaires en fonction du temps et nous montre une augmentation considérable de ce volume, limitée au 3e jour du diœstrus (L_3).

Commentaires. — Selon les données rapportées ici, la stimulation traumatique de l'endomètre induit une augmentation de la perméabilité capillaire dont l'importance varie selon le moment de l'application du stimulus.

Cette perméabilité atteint son maximum à la suite d'un traumatisme au jour L_4 alors qu'elle tend à s'annuler après un traumatisme au jour L_6. Elle présente donc une évolution dans le temps qui s'identifie bien à celle déjà établie pour la décidualisation. Cette identification donne ainsi un argument supplémentaire en faveur du rôle déterminant de la perméabilité capillaire dans le processus de la réaction déciduale.

Kraïcer et Shelesnyak [2] attribuent la brève apparition des conditions optimales pour la décidualisation à une décharge préalable d'œstrogène ovarien. Psychoyos, a en outre précisé que l'ovaire intervenait dans l'après-midi du 4e jour (L_3) de la gestation pour accomplir un conditionnement hormonal chronologiquement très précis régi par l'axe hypothalamo-hypophysaire [7].

L'augmentation du volume sanguin ovarien au jour L_3 rapportée dans la présente Note, est donc une indication directe de cette activité ovarienne particulière au cours de ce jour. On constate que cette activité ovarienne précède bien d'un jour l'apparition de la sensibilité endométriale mise en évidence ici par l'étude de la perméabilité capillaire, tandis que l'inertie des capillaires endométriaux dans la période qui suit, s'apparente à la période de « non-réceptivité » durant laquelle l'œuf ne peut plus s'implanter. Ceci pourrait donc constituer une caractérisation de cet état utérin.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) 4e jour du diœstrus ou L 4. selon Shelesnyak et Kraïcer, *voir* A. C. ENDERS, *Deleyad Implantation*, The University of Chicago Press., p. 267.

(2) P. F. KRAÏCER et M. C. SHELESNYAK, *Comptes rendus*, 248, 1959, 3213.
(3) M. C. SHELESNYAK, *Persp. in Biology and Medicine*, 4, 1962, 503-518.
(4) V. J. DE FEO, *Endocrinology*, 73, n° 4, 1963, p. 488-497.
(5) A. PSYCHOYOS, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1384-1387.
(6) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1515.
(7) A. PSYCHOYOS, *Arch. Anat. Microsc. & Morph. Exper.*, 54, n° 1, 1965, p. 85-104.

(*Laboratoire de Morphologie Expérimentale et Endocrinologie, Collège de France*, 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris*, 5e.)

BIOLOGIE. — *La respiration larvaire chez* Drosophila melanogaster. *Consommation d'oxygène au cours du jeûne.* Note (*) de M. **Jacques Fourche**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours des métamorphoses des Insectes holométaboles, la consommation d'oxygène évolue selon une courbe en U souvent décrite.

On interprète classiquement la portion descendante de la courbe en U comme la conséquence des processus d'histolyse intervenant dans la phase initiale des métamorphoses Dobzansky et Poulson ([1]) en particulier ont déjà émis des doutes sur cette interprétation. Van der Kloot ([2]) considère que la diminution de l'absorption d'oxygène pourrait être un processus adaptatif aux nouvelles conditions de vie qui obligent la nymphe à subsister sur ses seules réserves.

Cette dernière hypothèse m'a conduit à mesurer la respiration de larves soumises au jeûne à des moments différents de leur croissance.

Matériel et Méthode. — Le matériel et la méthode ont été décrits dans ma Communication antérieure ([3]). Cependant, pour que toutes les larves d'une expérience donnée soient placées dans les mêmes conditions de nutrition, j'ai tenté d'éliminer l'influence de la variabilité de la durée du développement embryonnaire. De nombreux œufs déposés sur des lames de milieu par un lot d'imagos pendant 3 h sont prélevés et déposés sur du papier filtre humide dans une boîte de Petri. Les éclosions sont ensuite contrôlées. 25 larves, écloses dans un intervalle de 30 mn, sont utilisées. Les âges sont donc comptés cette fois à partir du moment moyen de l'éclosion pour le groupe considéré. Ces larves sont élevées sur le milieu de David [*voir* ([3])]. Après un temps déterminé, elles sont placées isolément dans les cellules du respiromètre sur un bloc de gélose non nutritive à 1,5 % : à partir de ce moment, elles se trouvent donc au jeûne et leur respiration peut être enregistrée de façon continue durant plusieurs jours. Trois séries de mesures ont été effectuées portant sur des larves nourries respectivement 48, 60 et 72 h.

Les cellules du respiromètre sont soumises à une interrogation par minute. L'électrolyse est produite pendant 30 s sous des tensions de 40 ou 80 μA suivant les cas. La température est de 25°.

La première mesure débute 1 h 30 mn après que les animaux ont été prélevés hors du milieu. Pour les larves nourries 60 et 72 h, huit animaux ont été étudiés individuellement et cinq pour les larves nourries 48 h. Chaque point de la figure 1 correspond finalement à une valeur moyenne horaire par individu.

L'évolution du poids au cours de l'inanition a été suivie sur un lot de 20 larves nourries 48 h (25 par tube) puis placées individuellement dans un tube contenant 3 ml de gélose à 1,5 %). Les animaux sont pesés séparément toutes les 24 h (*fig.* 2).

Résultats. — 1. *Larves nourries* 60 *ou* 72 h. — Les animaux ont pupé dans le respiromètre 84 à 88 h après l'éclosion alors que, dans les conditions normales d'élevage, la formation du puparium intervient en moyenne 94 h après l'éclosion. Il semblerait donc que l'inanition accélère légèrement les phénomènes ([4]).

La consommation horaire décroît régulièrement pendant toute la période considérée passant de 5,44 à 1,53 μl/h et de 3,96 à 1,34 μl/h, respectivement pour les larves nourries 72 et 60 h.

Les valeurs atteintes à la fin de l'expérience restent plus fortes pour les animaux nourris le plus longtemps. Ce fait est à rapprocher de la différence de taille entre les deux séries d'individus : à l'émergence les poids vifs moyens des imagos sont respectivement de 0,778 et de 0,557 mg.

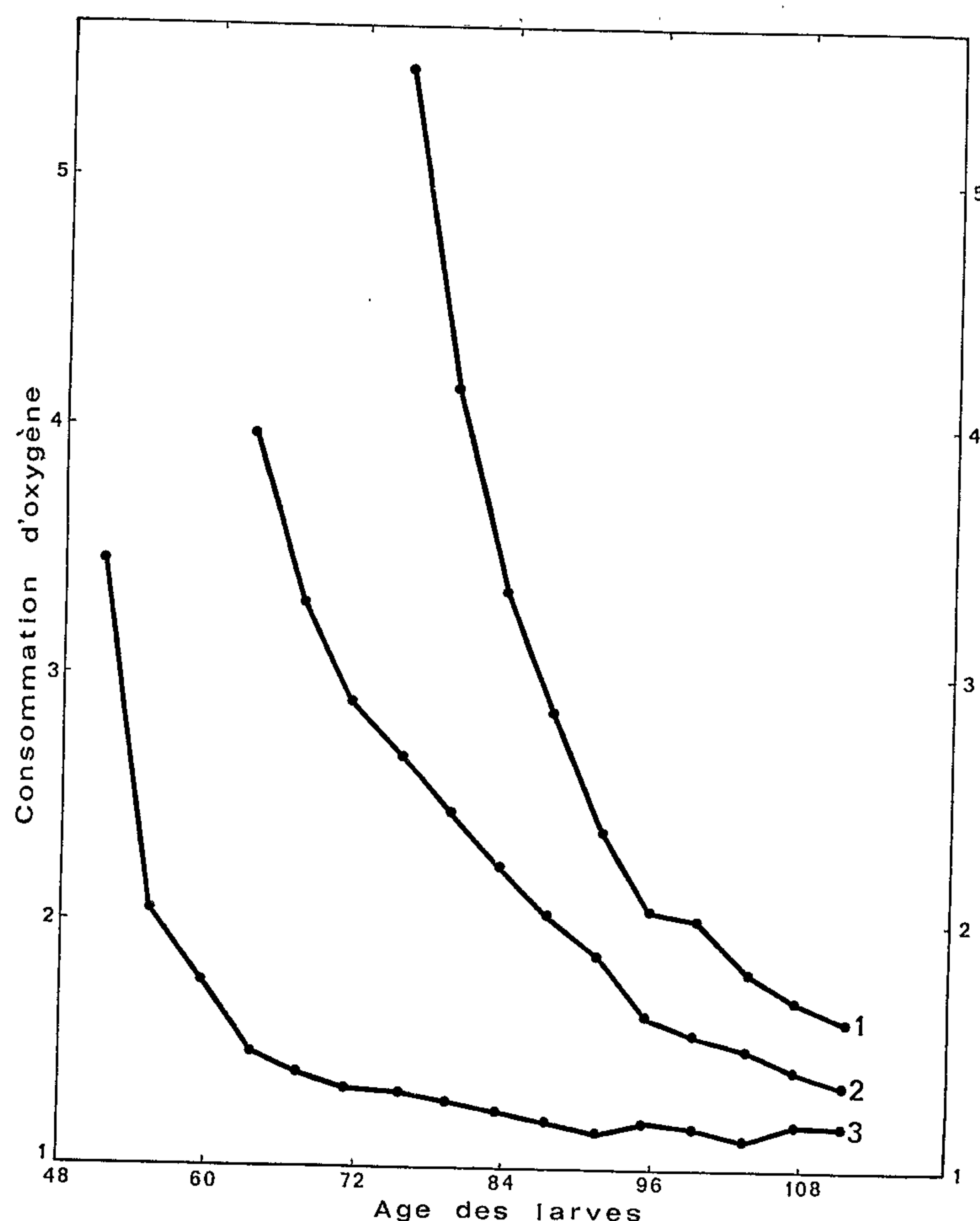


Fig. 1. — Évolution de la consommation d'oxygène des larves au cours du jeûne (exprimée en microlitres/larve/heure).
L'âge des larves est exprimé en heures à partir de l'éclosion.
1, larves nourries 72 h;
2, larves nourries 60 h;
3, larves nourries 48 h.

Sur les courbes moyennes rapportées ici la pupaison ne se traduit par aucune discontinuité.

2. *Larves nourries* 48 h. — Les cinq animaux étudiés n'ont pas pupé mais sont restés à l'état larvaire en conservant leur activité pendant près de 6 jours. Des témoins placés sur gélose ont été remis sur milieu habituel au bout de 4 jours et se sont nourris pour finalement se métamorphoser avec une taille normale. Il est vraisemblable que les animaux

étudiés ici n'avaient pas atteint la fin de la période de nutrition obligatoire ([1]).

Leur respiration, moins élevée (3,45 μl/h) que pour les animaux plus âgés, baisse brutalement. La décroissance devient ensuite moins rapide et de pente approximativement constante. Pour des animaux âgés de 132 h la consommation d'oxygène est tombée à 1,02 μl/h. La forme de la courbe est parfaitement comparable à celle concernant la respiration de divers mutants léthaux au stade nymphal ([5]).

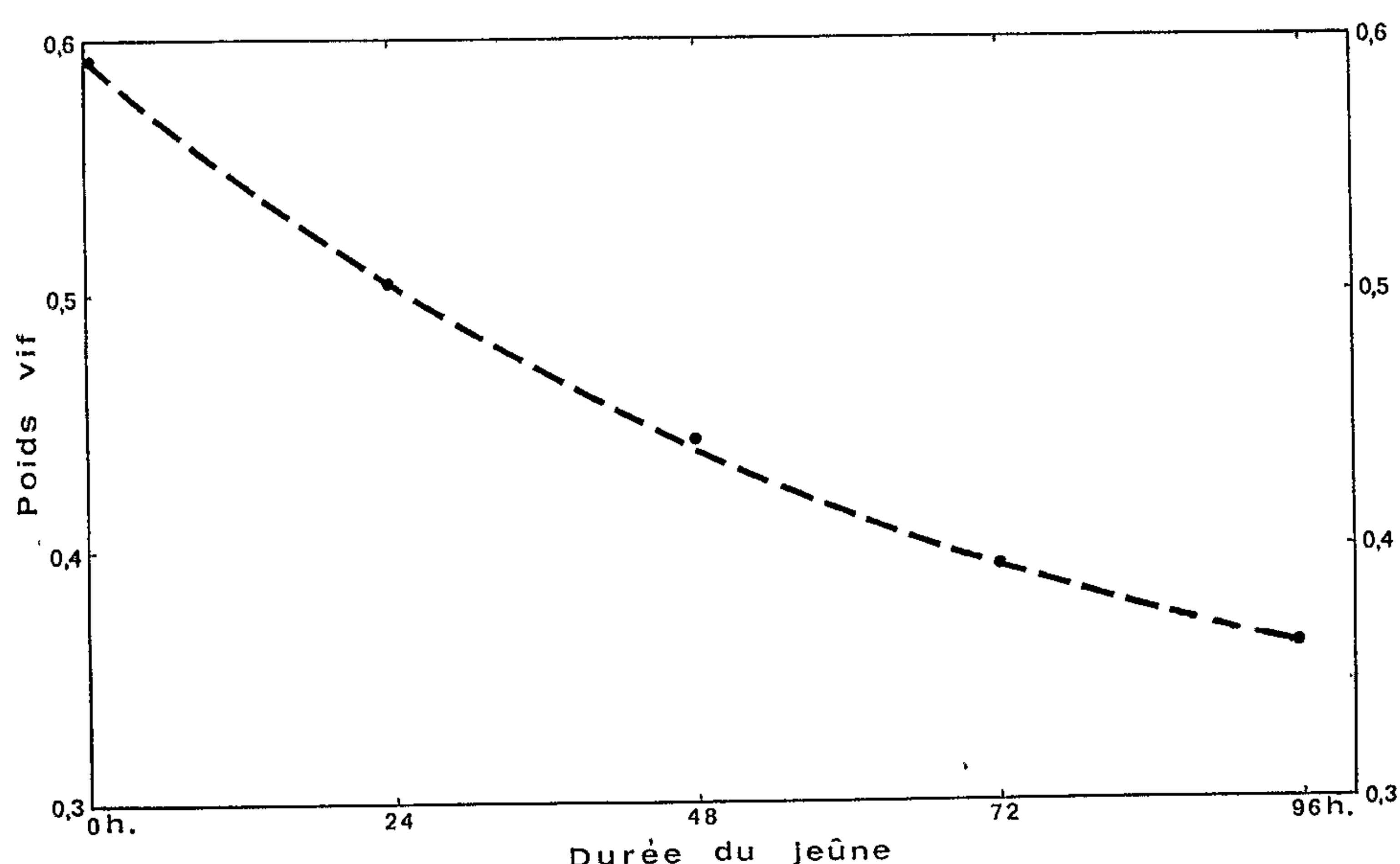


Fig. 2. — Évolution du poids des larves au cours du jeûne pour des larves nourries 48 h. Le poids est exprimé en mg, l'âge en heures à partir de la fin de la période de nutrition.

Un processus de même allure a été décrit au cours du jeûne de *Bombyx mori en ce qui concerne* l'évolution de la thermogenèse ([6]) ou des substances de réserves ([7]).

Contrairement aux observations faites durant la croissance ([3]), chez des animaux privés de nourriture, la consommation d'oxygène et le poids subissent des évolutions nettement différentes. En 24 h, la consommation d'oxygène perd 62 % de sa valeur initiale tandis que la perte de poids ne dépasse pas 15 %.

Discussion et Conclusions. — 1. L'évolution de la consommation d'oxygène au cours du jeûne semble traduire la manifestation de processus de régulation qui réduisent d'abord brutalement le taux de la respiration pour le maintenir ensuite à une valeur relativement stable. L'existence d'une telle absorption d'oxygène conduit à l'idée d'un métabolisme de maintien nécessaire à la survie de la larve.

2. Pour les larves extraites du milieu avant leur sortie naturelle, mais après la fin de leur période de nutrition obligatoire, la diminution de la

respiration commence bien avant la formation du puparium. Il apparaît donc que la décroissance de la respiration n'est pas obligatoirement la conséquence des processus initiaux des métamorphoses, histolyse en particulier.

3. Devant la similitude constatée des phénomènes respiratoires au cours du jeûne et au début des métamorphoses on peut supposer l'existence du processus comparables dans les deux cas, correspondant à une régulation du métabolisme en phase d'inanition.

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) T. H. DOBZANSKY et D. F. POULSON, *Z. Verg. Physiol.*, 22, 1935, p. 473.
(2) W. G. VAN DER KLOOT, *Ann. Rev. Physiol.*, 24, 1962, p. 491.
(3) J. FOURCHE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2965.
(4) K. BAKKER, *Ent. Exp. et App.*, 2, 1959, p. 171.
(5) P. S. CHEN, *Z. Vererbungslehre*, 84, 1951, p. 38.
(6) J. COULON, *Thèse Doct. 3e Cycle*, Faculté des Sciences, Lyon, 1965.
(7) L. BAUD, *in* COULON (6).

(Laboratoire de Zoologie expérimentale,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement de divers trisaccharides et tétrasaccharides des racines de* Silene inflata (*Salisb.*). Note (*) de MM. **Jean Davy** et **Jean-Émile Courtois**, transmise par M. René Fabre.

Les racines fraîches de *Silene inflata* (Salisb.) contiennent de l'isokestose et de nombreux galactosides du saccharose qui ont été isolés : raffinose, α-galactosido-1-F-saccharose, α-galactosido-3-F-saccharose, lychnose, un galactosyl-galactosido-6-G-saccharose. Trois autres tétrasaccharides n'ont pu être obtenus à l'état pur.

Les racines de diverses Caryophyllacées renferment de nombreux oligosaccharides. Ils ont été fractionnés à partir du *Lychnis* [1] du *Cucubalus* [2] et de l'Œillet [3]. Ce sont des galactosides du saccharose contenant une à six molécules de galactose.

Ils appartiennent à deux séries isomères dérivant respectivement du lychnose et de l'isolychnose. Des fractions de même degré de polymérisation ont été obtenues; mais dans chacune de ces fractions, il avait été impossible de séparer le dérivé du lychnose de son isomère dérivant de l'isolychnose.

Nous avons obtenu l'heptasaccharide à l'état cristallisé. De nouvelles cristallisations répétées conduisent jusqu'ici à une association du dérivé du lychnose et de celui de l'isolychnose.

Nous avons décelé des oligosaccharides appartenant aux deux séries dans les racines d'une autre Caryophyllacée, la *Silene inflata* (Salisb.) cultivée à Saulieu (Côte-d'Or).

A ces penta-, hexa- et heptasaccharides des séries du lychnose et de l'isolychnose sont associés plusieurs tri- et tétrasaccharides que nous avons réussi à fractionner et séparer après de multiples opérations.

Les racines fraîches sont extraites par l'éthanol à 70° bouillant. Nous déféquons par l'acétate basique de plomb, insolubilisons les oligosaccharides par une solution de baryte dans l'éthanol, régénérons par l'acide sulfurique, purifions par ultrafiltration. L'ultrafiltrat est concentré et soumis à une série de fractionnements chromatographiques. Un premier dégrossissage est obtenu sur les colonnes de charbon et celite en éluant par l'eau additionnée de quantités croissantes d'éthanol. Nous purifions ensuite sur colonne de poudre de cellulose en éluant avec le mélange *n*-butanol-isopropanol-eau dans le rapport 1/7/2 en volumes. Ces opérations ont été répétées jusqu'à obtention de produits homogènes à la chromatographie sur papier en développant avec différents mélanges solvants.

Nous avons finalement séparé :

A. *Du saccharose;*

B. *Quatre trisaccharides;* les trois premiers sont hydrolysés totalement par une préparation enzymatique de Luzerne germée en une molécule

de galactose, une de glucose et une de fructose. Ils ont été identifiés à :

1° L'α-galactosyl-6-G-saccharose ou raffinose;

2° L'α-galactosyl-1-F-saccharose; $(\alpha)_D = +131°$ (H_2O). Après méthylation complète et hydrolyse, nous avons identifié par chromatographie sur papier les dérivés o-méthylés suivants : tétra-2.3.4.6-glucose, tétra-2.3.4.6-galactose et tri-3.4.6-fructose;

3° L'α-galactosyl-3-F-saccharose; $(\alpha)_D = +98°$ (H_2O). C'est le moins abondant des quatre trisaccharides. Par méthylation puis hydrolyse, nous obtenons les deux tétra-o-méthyl-2.3.4.6-galactose et glucose et le tri-o-méthyl-1.4.6-fructose.

Les corps 2 et 3 ne sont pas hydrolysés par la fructosidase de levure, ce qui indique que le fructose n'occupe pas une position terminale.

4° La fructosidase et l'enzyme de Luzerne hydrolysent totalement le quatrième corps en deux molécules de fructose et une de glucose. Ce corps a été identifié à l'isokestose : β-fructofuranosyl-1-F-saccharose; $(\alpha)_D = +27°$ (H_2O). Il a permis d'obtenir les dérivés o-méthylés du fructose suivants : tétra-1.3.4.6 et tri-3.4.6 avec le tétra-o-méthyl-2.3.4.6-glucose.

L'isokestose avait déjà été décelé dans diverses plantes à fructosanes. Il n'a été que très rarement signalé dans des plantes ne contenant pas de fructosanes.

C. *Divers tétrasaccharides :*

5° Le lychnose : Galp α-1.6 Glcp α-1.2 Fruf 1.1 Galp α. Ce corps est obtenu pour la première fois à l'état cristallisé; $(\alpha)_D = +155°$ (H_2O). Nous l'avons identifié par ses produits d'hydrolyse acide ou enzymatique, l'oxydation par l'acide periodique et la méthylation.

6° Un mélange de trois corps 6 *a*, 6 *b* et 6 *c* impossibles à séparer sur les colonnes de charbon et médiocrement fractionnés sur colonne de poudre de cellulose. Le mélange fournit par hydrolyse deux molécules de galactose pour une de glucose et une de fructose. Les résultats des oxydations periodiques et des méthylations tendent à permettre d'identifier 6 *a* à l'isolychnose et 6 *b*, le moins abondant au stachyose. L'obtention de tétra-o-méthyl-2.3.4.6-glucose rend possible pour 6 *c* la structure : Galp α-1.6 Galp α-1.3 Fruf β-2.1 Glcp α.

7° Une faible quantité d'un corps plus mobile que le stachyose par chromatographie sur papier; $(\alpha)_D = +143°$ (H_2O). L'hydrolyse totale fournit deux molécules de galactose, une de glucose et une de fructose. L'hydrolyse partielle fournit du glucose, du galactose et un corps ayant la mobilité du Gal 1.6 Glc. Le corps 7 ne réduit que 5,37 molécules d'acide periodique alors que le stachyose en réduit 7. L'enchaînement probable des hexoses dans cet isomère du stachyose pourrait être : Gal 1.(2 ou 4) Gal 1.6 Glc 1.2 Fru.

Nous n'avons pas décelé de difructosidosaccharose homologue supérieur de l'isokestose dans le mélange des tétrasaccharides. L'isokestose semble donc occuper une position isolée au milieu de cet ensemble de trisaccharides, tétrasaccharides et homologues supérieurs qui sont tous des galactosides du saccharose.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) J. E. Courtois, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1451.
(2) J. E. Courtois et U. Ariyoshi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 737.
(3) J. E. Courtois et U. Ariyoshi, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 23.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté de Pharmacie, 4, *avenue de l'Observatoire, Paris*, 6e.)

MICROBIOLOGIE. — *RNA messagers résultant de l'expression des fonctions « précoces » et « tardives » du prophage λ* (¹). Note (*) de MM. **Shiro Naono** et **François Gros**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

L'induction d'une bactérie lysogène dans des conditions impropres à la réplication du prophage λ entraîne cependant une accumulation marquée de RNA messagers homologues de ce prophage. Ces RNA comportent des espèces moléculaires distinctes de celles qui constituent les messagers formés après induction dans des conditions permettant la réplication virale.

Grâce à la technique des hybridations artificielles, il a été montré (²) qu'avant l'induction de souches lysogènes pour le prophage λ (souches à répresseur thermolabile), le pourcentage de messagers homologues du DNA phagique ne représentait pas plus de 0,1 % du messager total, ce pourcentage étant accrû de près de 100 fois par préincubation des bactéries à 41°C. Ces expériences ne permettaient pas de préciser toutefois quelle est la fraction du génome phagique qui s'exprime après destruction du répresseur puisque, pendant la phase même de thermoinduction, la réplication accroissait rapidement le nombre de sites formateurs de messagers viraux par cellule. Nous avons donc comparé les capacités de souches lysogènes induites à synthétiser des messagers homologues du prophage dans des conditions permettant, ou non, sa réplication. Des études ont également été entreprises pour établir si les messagers ainsi formés comportent, ou non, des espèces moléculaires différentes.

La souche lysogène thermoinductible qui a été utilisée était *E. coli* Hfr 1858 (λ 857) (Thr^-, Leu^-, Thy^-, $Thia^-$), souche non inductible par les rayons ultraviolets ou par carence en thymine (³), et les cultures étaient effectuées (34°) dans un milieu minéral renfermant 0,4 % de glycérol et 0,2 % d'un hydrolysat de caséine. Quand sa présence était requise, de la thymine était ajoutée à raison de 10^{-4} M.

La figure 1 illustre l'influence de la durée du préchauffage (42°C) en présence ou en absence de thymine sur la capacité d'*E. coli* Hfr 1858 à synthétiser des messagers homologues du DNA de λ immédiatement après transfert à 38°C. Avant toute induction (culture non préchauffée), le pourcentage des RNA marqués pendant 1 mn qui sont hybridables à un excès de DNA dénaturé du phage λ (⁴) équivaut à 0,68 %, tandis qu'il n'est que de 0,28 % si l'on s'adresse à des souches non lysogènes, la différence (soit 0,4 %) pouvant correspondre à l'expression spontanée des gènes régulateurs du prophage eux-mêmes. Si l'induction a lieu *en présence de thymine*, la capacité à synthétiser des messagers complémentaires du DNA du phage λ s'accroît régulièrement en proportion de la durée du préchauffage. En revanche, lorsque l'induction a lieu *en absence de thymine*, la capacité formatrice de messagers viraux atteint une valeur

constante après 5 mn : environ 5 % des messagers totaux (soit 10 à 15 fois plus qu'avant induction) s'avèrent hybridables au DNA phagique, ce pourcentage n'étant d'ailleurs pas modifié par la présence de chloromycétine en cours d'induction.

Afin d'établir s'ils sont de nature différente, des expériences de compétition ont été effectuées entre les messagers (précoces) synthétisés après

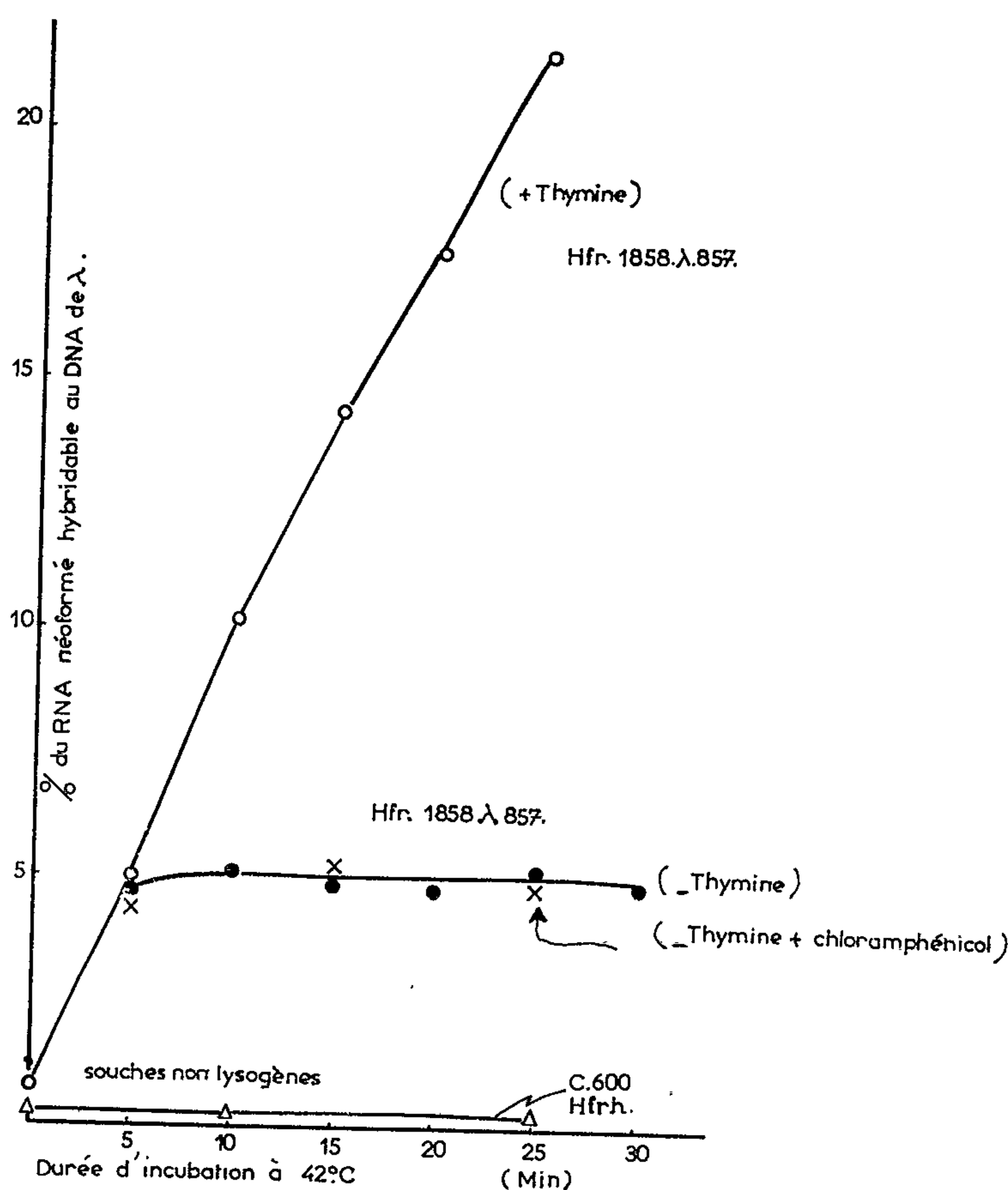


Fig. 1. — Effet d'une précarence en thymine (30 mn à 34°C) sur les capacités d'une souche lysogène thermoinductible à synthétiser du RNA hybridable au DNA de λ après des durées variables de chauffage à 42°C.

induction *en absence* de thymine et les messagers (tardifs) apparaissant après induction en présence de thymine : un excès de messagers précoces (non radioactif) ne réduit que de 35 % le nombre de sites du DNA de λ qui sont occupés par le messager tardif marqué. Inversement, le messager tardif (non radioactif) se substitue à 85 % des sites occupés par le messager précoce (marqué). Les compétitions homologues atteignent environ 90 %. En d'autres termes, si les espèces moléculaires correspondant aux messagers précoces paraissent figurer intégralement dans la fraction des messagers tardifs, cette dernière inclut, en outre, un pourcentage élevé de poly-

nucléotides distincts des messagers précoces. A titre de confirmation, le niveau de saturation du DNA de λ par un excès de messagers « tardifs » s'avère 5 à 6 fois plus élevé que le niveau de saturation caractéristique des messagers « précoces », les deux préparations de RNA utilisées provenant de bactéries marquées à l'uridine tritiée pendant la même durée (30 s). Une preuve définitive des différences existant entre les types moléculaires composant les messagers précoces et tardifs est apportée par l'expérience suivante : à un excès de DNA dénaturé du phage λ est hybridé un mélange

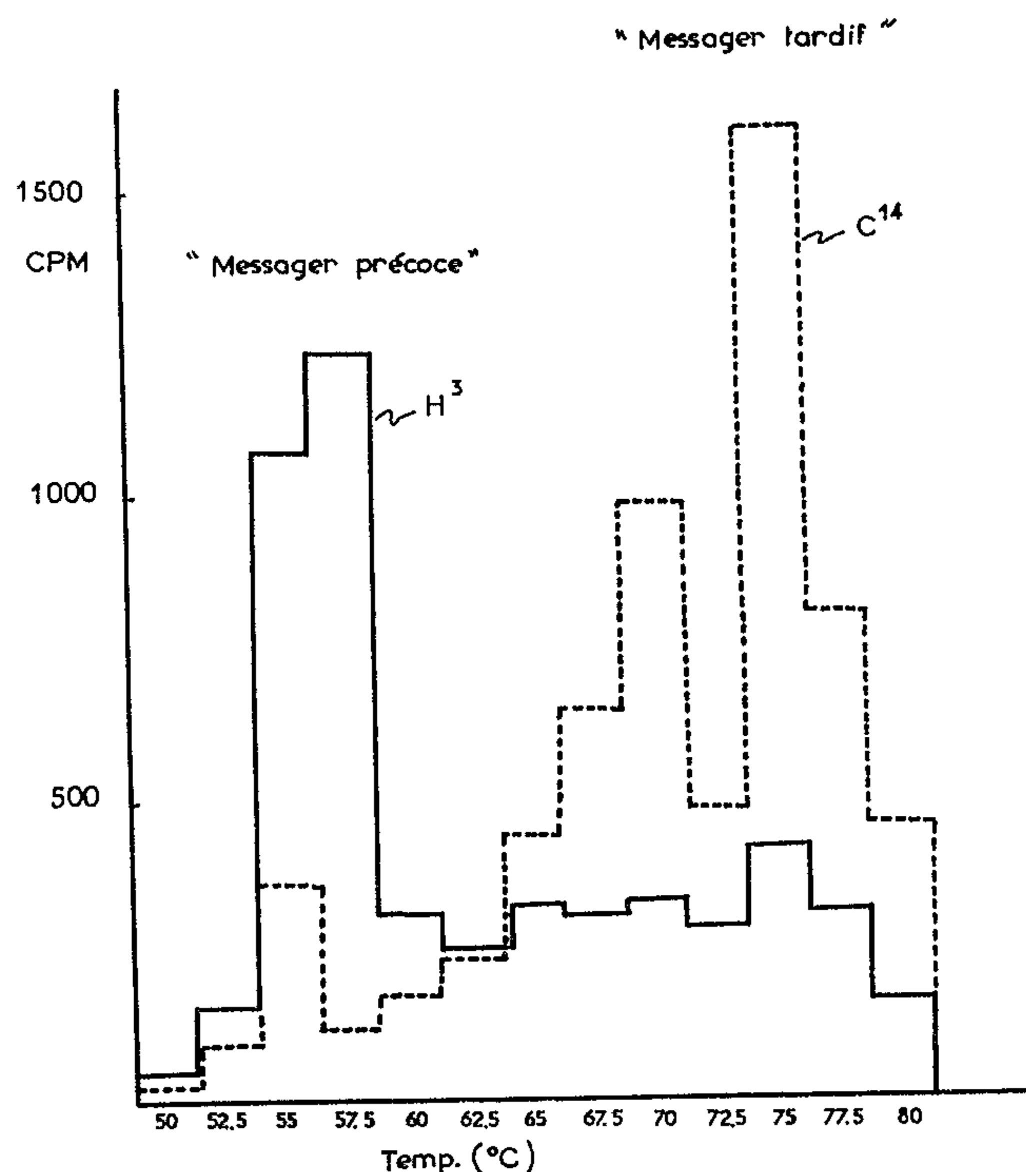


Fig. 2. — Élution par élévation thermique graduelle d'un mélange de messagers « précoces » et « tardifs » après hybridation en colonne de DNA agar.

de RNA provenant d'une part, de bactéries induites en absence de thymine et marquées à l'uridine H^3 pendant 1 mn, d'autre part, de bactéries induites en présence de thymine et marquées à l'uracile C^{14} pendant la même durée. Le matériel hybridé est « élué » de la colonne d'agar en établissant un gradient de températures croissantes pour une force ionique constante ($0,1 \times$ SSC) (5) (*fig.* 2). Une proportion importante des RNA messagers « précoces » (H^3) peut être dissociée du DNA homologue à 57,5°C et se présente comme une fraction homogène. On note aussi la présence de molécules éluables entre 70 et 75°C. On ne décèle par contre, chez les messagers « tardifs » (C^{14}), qu'un pourcentage peu élevé de matériel éluable à 57°C (correspondant vraisemblablement à des RNA du type

« précoce »), la majorité des polynucléotides qui composent les messagers tardifs figurant sous la forme de deux sous-fractions, l'une éluable entre 65 et 70°C, et l'autre, plus homogène, éluable à 75°C (6).

En conclusion, le répresseur d'immunité paraît inhiber l'expression d'un nombre restreint de déterminants du prophage contrôlant certaines fonctions précoces et auxquelles correspondent un groupe de messagers bien définis. En outre, et à l'image de la situation observée dans les phages de série T, la réplication (ou tout événement lié à ce phénomène), paraît requise pour l'expression des fonctions tardives.

Il ressort enfin d'expériences préliminaires que le produit obtenu en transcrivant *in vitro* du DNA de λ natif par la RNA polymérase purifiée d'*E. coli* : 1° est incapable d'autorenaturation après incubation en milieu de haute force ionique (7); 2° paraît composé en quasi-totalité de polynucléotides identiques aux messagers intracellulaires « précoces » (ces derniers se substituant à 85 % des sites occupés en hybridant le produit synthétique marqué au DNA de λ).

(*) Séance du 11 octobre 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide du Fonds de Développement de la Recherche scientifique et technique, du Centre National de la Recherche Scientifique, du Commissariat à l'Énergie Atomique, et de la Ligue Nationale Française contre le Cancer.

(2) G. Attardi, S. Naono, J. Rouvière, F. Jacob et F. Gros, *Cold Spring Harb. Quant. Biol.*, 23, 1963, p. 363.

(3) F. Jacob, Communication personnelle.

(4) M. H. Green, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 50, 1963, p. 1177.

(5) E. T. Bolton et B. J. McCarthy, *J. Mol. Biol.*, 8, 1964, p. 201.

(6) Cette dernière sous fraction devrait d'après sa température d'élution avoir un contenu en GC de 53 % (5) et correspondre, de ce fait, à des gènes situés dans la moitié *gauche* du DNA de λ.

(7) A. J. E. Colvill, L. C. Kanner, G. P. Tocchini-Valentini, M. T. Sarnat et E. P. Geiduschek, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 53, 1965, p. 1140.

(*Service de Physiologie microbienne à l'Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le contrôle génétique de la mutation « colonie lisse » chez* Saccharomyces cerevisiæ. *Étude de mutants sélectionnés par culture sur éthanol.* Note (*) de MM. **Pierre Galzy** et **Claude Bizeau**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Les 25 mutants « colonie lisse » sélectionnés par culture prolongée sur éthanol présentent une mutation pour l'un des loci suivants : pl_{10}, pl_{11}, pl_4, pl_2, pl_5 et pl_7. Les gènes mutés les plus fréquemment sélectionnés pl_{10} et pl_{11} n'avaient pas été trouvés dans les cultures sur acide lactique.

La croissance prolongée de la levure *Saccharomyces cerevisiæ* sur un milieu synthétique où la seule source de carbone est constituée par l'acide lactique ou l'éthanol donne lieu à une sélection de mutants « colonie lisse » [1]. L'étude de mutants sélectionnés par culture sur acide lactique a permis la mise en évidence de sept gènes indépendants : pl_1, pl_2, pl_3, pl_4, pl_5, pl_7 et pl_8. La présence dans une souche haploïde de l'un quelconque des gènes mutés lui assure le phénotype lisse. Les gènes mutés sont récessifs [2].

Il est permis de se demander si les mutants sélectionnés sur éthanol et sur acide lactique sont les mêmes ou correspondent à la mutation de loci différents. Pour aborder ce problème, des mutants ont été isolés après culture prolongée de la souche haploïde 4021 D 3 sur éthanol. Les 25 mutants isolés ont été désignés par les initiales DL suivies d'un numéro d'ordre.

Le schéma expérimental utilisé permet d'être assuré que les 25 mutants correspondent tous à des mutations indépendantes. Ces mutants ont servi à effectuer des tests fonctionnels d'allélisme en utilisant des souches de génotype connu (tableau I).

TABLEAU I.

	Souches tests.				
CL_1	α	pl_1	ur_1	ad_{3-3}	ad_6
3/18 *a*	α	pl_2	ur_1		
150/5 *b*	α	pl_3	ur_1		
21/2 *c*	α	pl_4	ur_1		
CL_4	α	pl_5	ur_1	ad_{3-3}	ad_6
CL_6	α	pl_7	ur_1	ad_{3-3}	ad_6
175/1 *b*	α	pl_8	ur_1	me_1	

Le tableau II indique les résultats de ces tests. Les gènes pl_2, pl_5 et pl_7 ont été mis en évidence une fois chacun et le gène pl_4 5 fois. Sur les 25 mutants étudiés, 17 ont muté pour des gènes nouveaux.

L'étude systématique de ces 17 mutants a été effectuée. Le croisement d'une souche mutante par une souche sauvage « colonie plissée » donne un diploïde « plissé ». L'analyse des tétrades obtenue dans la descendance de ces diploïdes donne toujours une ségrégation monogénique : deux colonies lisses, deux colonies plissées.

Les gènes ainsi mis en évidence peuvent être répartis en deux groupes alléliques pl_{10} et pl_{11}. La ségrégation des gènes pl_{10} et pl_{11} avec les

TABLEAU II.

Tests fonctionnels d'allélisme. Étude de 25 mutations indépendantes.

Le phénotype des diploïdes obtenus dans chaque croisement est indiqué par les lettres P (plissé) ou L (lisse).

Mutants à tester.	Souches tests.							Gènes mis en évidence.
	CL₁-pl_1.	3/18 a-pl_2.	150/5 b-pl_3.	21/2 c-pl_4.	CL_4-pl_5.	CL_6-pl_7.	175/1 b-pl_8.	
DL_{10}...	P	P	P	P	P	P	P	Nouveau
DL_{11}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{12}...	P	P	P	L	P	P	P	pl_4
DL_{13}...	P	P	P	L	P	P	P	pl_4
DL_{14}...	P	P	P	L	P	P	P	pl_4
DL_{15}...	P	P	P	P	P	P	P	Nouveau
DL_{16}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{17}...	P	P	P	L	P	P	P	pl_4
DL_{18}...	P	P	P	P	P	P	P	Nouveau
DL_{19}...	P	L	P	P	P	P	P	pl_2
DL_{20}...	P	P	P	P	P	P	P	Nouveau
DL_{21}...	P	P	P	P	L	P	P	pl_5
DL_{22}...	P	P	P	L	P	P	P	pl_4
DL_{23}...	P	P	P	P	P	P	P	Nouveau
DL_{24}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{25}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{26}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{27}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{28}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{29}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{30}...	P	P	P	P	P	L	P	pl_7
DL_{31}...	P	P	P	P	P	P	P	Nouveau
DL_{32}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{33}...	P	P	P	P	P	P	P	»
DL_{34}...	P	P	P	P	P	P	P	»

marqueurs tr_1 et α (tableau III) indique que le gène pl_{10} est situé loin du centromère. Dans le cas du gène pl_{11}, un léger excès de ditypes peut être observé mais l'écart entre les pourcentages théoriques et expérimentaux

de ditypes et de tétratypes est de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. Les gènes pl_{10} et pl_{11} ne sont pas liés aux divers marqueurs utilisés tr_1, α, me_1 et ur_1.

L'étude d'un croisement impliquant les gènes pl_{10} et pl_{11} montre que les loci correspondant ne sont pas liés. La dissection de 14 asques a donné 8 tétratypes, 2 ditypes parentaux et 4 ditypes recombinés. Les relations de « linkage » entre ces deux nouveaux loci et ceux précédemment mis en évidence par sélection de mutants sur acide lactique ont été étudiées. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IV. Les gènes pl_{10} et pl_{11} ne sont liés à aucun autre.

Tableau III.

Ségrégation des gènes étudiés et des gènes α et tr_1.

	Ditypes parentaux.	Ditypes non parentaux.	Tétratypes.	% de tétratypes.
pl_{10}-α	20	19	74	65
pl_{10}-tr_1	21	19	73	64
pl_{11}-α	11	14	42	62
pl_{11}-tr_1	15	15	37	55

Un excès de ditypes a été observé dans la disjonction de pl_{11} et des gènes pl_2, pl_4 et pl_1 qui sont, comme t_1 et α, liés au centromère. Il est donc probable que le locus de pl_{11} se trouve lié au centromère.

Tableau IV.

Étude des croisements impliquant les gènes pl.

	pl_1.	pl_2.	pl_3.	pl_4.	pl_5.	pl_7	pl_8.
pl_{10}	(5 : 6)/9	(6 : 1)/11	(1 : 4)/13	(6 : 2)/9	(8 : 2)/13	(6 : 2)/12	(7 : 2)/11
pl_{11}	(4 : 2)/10	(2 : 5)/8	(0 : 4)/5	(2 : 5)/7	(1 : 0)/9	(0 : 3)/12	(4 : 5)/3
pl_{10}	52–45	36–61	58–72	38–52	37–56	40–60	38–55
pl_{11}	43–62	60–53	72–55	60–50	45–90	60–80	54–25

Les lignes 1 et 2 du tableau indiquent le nombre de ditypes parentaux P, de ditypes recombinés R et de tétratypes suivant la représentation : (P : R)/T.

Les lignes 3 et 4 indiquent les pourcentages de recombinaison et de tétratype.

En définitive, neuf loci appartenant à des unités de fonction différentes ont été mis en évidence à ce jour. Les gènes pl_{10}, pl_{11} et pl_4 ont été trouvés très fréquemment dans les cultures en présence d'éthanol (respectivement 11, 6 et 5 fois); ils n'ont été au contraire jamais rencontrés dans les cultures en présence d'acide lactique (pl_{10} et pl_{11}) ou tout au moins n'ont été rencontrés que très rarement (pl_4). Au contraire, les

gènes pl_1, pl_3, pl_5 et pl_7 ont été trouvés très fréquemment dans les cultures sur acide lactique; ils n'ont été rencontrés qu'une seule fois (pl_1, pl_5 et pl_7) ou même n'ont jamais été rencontrés (pl_3) sur éthanol. Il est donc permis de penser que ces deux groupes de gènes agissent à des étapes différentes de la chaîne des oxydations cellulaires.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

(1) P. GALZY, *Heredity*, 19, 1964, p. 731-733.
(2) P. GALZY, *Thèse* (*Ann. Tech. Agric.*, 13, 1964, p. 109-259).
(3) D. C. HAWTHORNE et R. K. MORTIMER, *Genetics*, 1-2, 1960, p. 1085-1110.

(*Laboratoire de Recherche de la Chaire de Génétique, École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, Hérault.*)

BIOCHIMIE PATHOLOGIQUE. — *Étude comparative des 17-cétostéroïdes et des 17-hydroxycorticostéroïdes plasmatiques et urinaires chez des femmes atteintes de cancer du sein* [1]. Note (*) de MM. **Henri Bénard**, Membre de l'Académie, **Jacques-Sylvain Bourdin**, **René Saracino** et Mme **Anna Seeman** [2].

L'étude des corrélations entre le taux des 17-cétostéroïdes (17-C. St) et celui des 17-hydroxycorticostéroïdes (17-OH-C. St) dans le plasma sanguin et dans les urines chez des femmes atteintes de néoplasme du sein n'a fourni que des résultats d'interprétation difficile.

Nous n'avons, en effet, trouvé de corrélation significative que dans trois conditions particulières : d'une part chez les malades jeunes traitées ou non traitées entre les 17-C. St. et les 17-OH-C. St. dans les urines et, d'autre part, chez les malades jeunes non traitées entre le taux des 17-C. St. dans le plasma et celui dans les urines.

Une corrélation d'un degré de sécurité supérieur à 95 % a été également observée chez les malades castrées entre les 17-OH-C. St. du plasma et ces mêmes stéroïdes dans les urines.

Dans une Note précédente [3] concernant l'étude comparative des 17-cétostéroïdes totaux et des 17-hydroxycorticostéroïdes libres plasmatiques chez des femmes atteintes de cancer du sein, nous avons montré que le taux moyen des 17-C.St. et celui des 17-OH-C.St. plasmatiques étaient après la ménopause significativement plus élevés chez les malades cancéreuses que chez les femmes bien portantes. Nous n'avons pas relevé d'influence significative du traitement sur la teneur moyenne du plasma en 17-C.St. et en 17-OH-C.St. Nous n'avons pas non plus mis en évidence de corrélation entre les taux de ces deux catégories d'hormones dans le plasma.

En ce qui concerne les femmes jeunes atteintes du cancer du sein, seul le taux moyen des 17-OH-C.St. plasmatiques s'est montré significativement plus élevé chez les malades traitées ou non traitées que chez les sujets témoins. Pour les 17-C.St. plasmatiques au contraire, aucune différence significative n'a été constatée chez les sujets jeunes.

De nombreuses études ont été consacrées à l'excrétion urinaire des hormones stéroïdes chez les malades atteintes d'un épithélioma du sein [[4] à [14]].

Nous avons montré l'intérêt des dosages simultanés de 17-C.St. dans le plasma et dans les urines [[15] à [18]] en mettant en évidence qu'il n'existe pas toujours, à l'état pathologique, un parallélisme entre le taux plasmatique et le taux urinaire de ces hormones.

Les recherches comparatives dont nous apportons ici les résultats concernent des malades atteintes de cancer du sein, chez lesquelles nous avons dosé les 17-C.St. et les 17-OH-C.St. à la fois sur un même prélèvement sanguin et sur une partie aliquote des urines de 24 h, collectées le jour de ce prélèvement. Les dosages de 17-C.St. et de 17-OH-C.St. dans le

plasma ont été faits suivant nos techniques utilisées antérieurement ([3]); pour les urines nous avons suivi respectivement la méthode de Klaus ([19]) et celle de Glenn et Nelson ([20]).

Les précautions concernant l'heure des prélèvements et l'absence de traitement hormonal en cours ont été soigneusement observées.

Nos 107 malades ont été réparties en cinq groupes :

I. Malades ménopausées sans traitement.
II. Malades ménopausées traitées par mammectomie ou radiothérapie.
III. Malades réglées sans traitement.
IV. Malades réglées traitées par mammectomie ou radiothérapie.
V. Malades castrées.

TABLEAU I.

Taux moyen des 17-C. St. *et des* 17-OH-St. *plasmatiques et urinaires chez des femmes atteintes de néoplasme du sein.*

Sujets et âges.	17-C. St. plasmatiques (μg/100 ml).	17-C. St. urinaires (mg/24 h).	17-OH-C. St. plasmatiques (μg/100 ml).	17-OH-C. St. urinaires (mg/24 h).
Malades ménopausées sans traitement (16 cas); 47-76 ans	66,1 ±3,68 (*) (39-97)	6,2 ±0,5 (3,0-10,2)	23,06±1,52 (9,75-33,75)	3,78±0,36 (1,05-6,84)
Malades ménopausées traitées (33 cas); 42-72 ans	60.8 ±3,27 (25-102)	6,84±0,66, (0.85-16,9)	20,14±0,96 (11,23±36,0)	4.86±0,6 (1,07-20,5)
Malades réglées sans traitement (12 cas); 29-52 ans.	58.16±7,0 (32-117)	9.4 ±1,94 (2.8-28,5)	21.23±1,7 (10.55-30)	4.5 ±0,6 (2,3-9,6)
Malades réglées traitées (23 cas); 30-51 ans	58,50±3,45 (32,5-90.0)	7.9 ±0,67 (2.6-17,3)	22,38±1,02 (12.75-31,5)	4,2 ±0,3 (1,8-7,5)
Malades castrées (23 cas); 30-71 ans	59,3 ±4,20 (35.0-106)	7.17±0,76 (2,23-13,9)	20,15±1,55 (11,25-39)	4,59±0,79 (2.0-7,3)
Témoins jeunes (23 cas); 20-54 ans	63,27±7,31 (15,8-141)	–	42 cas : 16,6 ±1,2 (0.0-27)	–
Témoins âgés (20 cas); 54-79 ans	35,8 ±7,6 (0,0-130)			

(*) Écart type de la moyenne ($s/\sqrt{n}$).

Comme le montre le tableau I nos résultats confirment les faits avancés antérieurement, à savoir l'élévation du taux moyen des 17-C.St. et de celui des 17-OH-C.St. plasmatiques chez les malades ménopausées atteintes de cancer du sein.

Comme dans nos recherches antérieures, seul le taux moyen des 17-OH-C.St. plasmatiques est augmenté chez les malades jeunes. L'absence d'influence du traitement, l'absence de corrélation entre les taux de 17-C.St. et de 17-OH-C.St. plasmatiques sont également vérifiées. Deshpande [21] ne trouve pas non plus de corrélation significative entre les 17-C.St. et les 17-OH-C.St. plasmatiques chez les femmes atteintes de cancer du sein tandis qu'il observe une corrélation chez les sujets bien portants.

Quelques malades castrées ont pu être étudiées : le taux des 17-C.St. et des 17-OH-C.St. plasmatiques est comparable à celui observé chez les malades ménopausées.

Nous avons apporté une attention particulière aux différentes possibilités de corrélation entre les résultats trouvés.

TABLEAU II.

Corrélation entre les 17-C. St. et les 17-OH-C. St. dans les urines.

Femmes jeunes sans traitement (12 cas)	Corrélation significative
» » traitées (23 cas)	» »
» ménopausées sans traitement (16 cas)	Pas de corrélation significative
» » traitées (33 cas)	» » »
» castrées (23 cas)	Pas de corrélation

Corrélation entre les 17-C.St. du plasma et des urines.

Femmes jeunes sans traitement (12 cas)	Corrélation significative
» » traitées (23 cas)	Pas de corrélation
» ménopausées sans traitement (16 cas)	» »
» » traitées (33 cas)	» »
» castrées (23 cas)	» »

Corrélation entre les 17-OH-C.St. du plasma et des urines.

Femmes jeunes sans traitement (12 cas)	Pas de corrélation
» » traitées (23 cas)	Pas de corrélation
» ménopausées sans traitement (16 cas)	Pas de corrélation
» » traitées (33 cas)	» »
» castrées (23 cas)	Corrélation d'un degré de sécurité supérieur à 95 %

Nous avons envisagé ces corrélation sous différents aspects qui figurent dans le tableau II.

Les résultats sont d'une interprétation difficile.

Chez les malades jeunes traitées ou non traitées nos nombres montrent dans les urines une corrélation entre les 17-C.St. et les 17-OH-C.St.

Chez les malades jeunes sans traitement une corrélation apparaît également entre les 17-C.St. du plasma et les 17-C.St. des urines.

Une corrélation d'un degré de sécurité supérieur à 95 % a été observée chez nos malades castrées entre les 17-OH-C.St. dans le plasma et ces mêmes stéroïdes dans les urines.

Dans les autres rapprochements étudiés nos dosages n'ont pas révélé de corrélation significative.

L'absence de corrélation entre les stéroïdes du plasma et ceux des urines peut de prime abord étonner mais les nombres obtenus dans le plasma ne portent que sur un moment de la journée alors que ceux concernant les urines donnent une moyenne des 24 h. D'autre part, la proportion respective des différents stéroïdes n'est pas la même dans le plasma et dans les urines et nos nombres ne donnent que la valeur des stéroïdes totaux. Enfin il faut compter avec la possibilité d'une atteinte de la fonction rénale et les difficultées bien connues de recueillir dans chaque cas la totalité des urines des 24 h.

(*) Séance du 18 octobre 1965.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique, de l'Institut National de la Santé et de la Recherche médicale et de celle de la Sécurité Sociale.

([2]) Avec la collaboration technique de Mme D. Wicek et de Mlles G. François et J. Cibaud.

([3]) H. Bénard, J. S. Bourdin, R. Sacarino et A. Seeman, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1817.

([4]) S. Neukamm, *J. Suisse de Médecine*, 35, 1951, p. 833.

([5]) J. Nyiri et K. Kostia, *Zentrallblat für Gynäkologie*, 79, 1957, p. 663.

([6]) A. R. Curie, *Endocrine aspects of breast cancer*, Proceedings of a conference held to the University of Glasgow, July 1957, E. and S. Livingstone Ltd, Édimbourg et Londres, 1958, p. 244.

([7]) K. Schubert, *First International Congress of Endocrinology*, Copenhagen, 1960, p. 1019.

([8]) R. D. Bulbrook, F. C. Greenwood et J. L. Hayward, *Lancet*, 1, 1960, p. 1154.

([9]) H. J. Atkins, M. A. Falconer, J. L. Hayward, K. S. Mac Lean, P. H. Schurr et P. Armitage, *Lancet*, 1, 1960, p. 1148.

([10]) A. V. Rodozgaia, *Voprosy Medicinskoi khimii*, 85, 1962, p. 489.

([11]) R. D. Bulbrook, J. L. Hayward, C. C. Spicer et B. S. Thomas, *Lancet*, 2, 1962, p. 1238.

([12]) R. D. Bulbrook, J. L. Hayward, C. C. Spicer et B. S. Thomas, *Lancet*, 2, 1962, p. 1235.

([13]) R. D. Bulbrook, J. L. Hayward et B. S. Thomas, *Lancet*, 1, 1964, p. 945.

([14]) H. Atkins, R. D. Bulbrook, M. A. Falconer, J. L. Hayward, K. S. Mac Lean et P. H. Schurr, *Lancet*, 28, 1964, p. 1133.

([15]) J. Varangct et A. Seeman, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2036.

([16]) A. Granjon, S. Yanoti, A. Seeman, Bayle et Gouygou, *La Presse Médicale*, 65, 1957, p. 2180.

([17]) A. Seeman, *Ann. Endocrinol.*, 19, 1958, p. 852.

([18]) P. Rambert, J. Canivet, A. Seeman et H. Bénard, *Revue franç. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 995.

([19]) W. Klauss, *Klin. Wschr.*, 1952, p. 15.

([20]) E. M. Glenn et D. M. Nelson, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 13, 1953, p. 911.

([21]) N. Deshpande, J. L. Hayward et R. D. Bulbrook, *J. Endocrinol.*, 32, 1965, p. 167

(*Laboratoire de Recherches de l'Académie Nationale de Médecine, 16, rue Bonaparte, Paris, 6e et Centre René Huguenin de Lutte contre le Cancer, 5, rue Gaston-Latouche, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.*)